COMPTES RENDUS
DES SÉANCES
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TOME DEUX-CENT-QUATRE-VINGT-DIXIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1980

PARIS
GAUTHIER-VILLARS IMPRIMEUR
1980

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'hydratation initiale du silicate bicalcique β par spectrométrie de photo-électrons.* Note (*) de **Jean-Hugues Thomassin, Micheline Regourd, Patrick Baillif** et **Jean-Claude Touray,** présentée par André Guinier.

L'évolution de la composition de la surface des grains de Ca_2SiO_4 a été suivie par spectrométrie de photo-électrons. On observe des modifications dès les premiers instants de l'hydratation. La forme de la courbe expérimentale peut s'interpréter par la formation successive de deux hydrates à faible rapport Ca/Si.

The evolution of the superficial composition of grains of Ca_2SiO_4 has been investigated by X-ray photo-electron spectrometry. Modifications have been evidenced from very early ages of hydration. The shape of the experimental curve can be explained by the successive formation of two hydrates with a low Ca/Si ratio.

Des deux silicates du ciment Portland, Ca_2SiO_4 et Ca_3SiO_5, le premier s'hydrate plus lentement que le second mais il donne aux longues échéances le même hydrate de formule générale C-S-H ($C = x CaO$, $S = y SiO_2$; $H = z H_2O$). Cependant, la composition des hydrates qui se forment dès les premiers instants n'est pas encore connue. Dans le ciment Portland, le silicate bicalcique est stabilisé par des ions étrangers sous les formes cristallines α, α' et β mais la forme stable à la température ambiante du Ca_2SiO_4 est la forme γ reconnue peu hydraulique qui est obtenue vers 500°C, en température décroissante, par transformation germination-croissance de la variété β. Le silicate bicalcique β peut toutefois être obtenu par trempe rapide d'un mélange de $CaCO_3$ et de gel de silice de granulométrie inférieure à 10 μm préalablement porté à 1 100°C.

Nous avons abordé l'étude de l'hydratation initiale du silicate bicalcique par la spectrométrie de photo-électrons qui a déjà apporté des résultats positifs dans l'étude de la dissolution du silicate tricalcique [1].

L'évolution des réactions entre Ca_2SiO_4 et H_2O a été suivie à partir de pâtes de rapport pondéral eau/solide = 0,5. A l'échéance choisie, allant de 10 s à 4 jours, l'hydratation a été bloquée par addition d'acétone puis séchage à l'air.

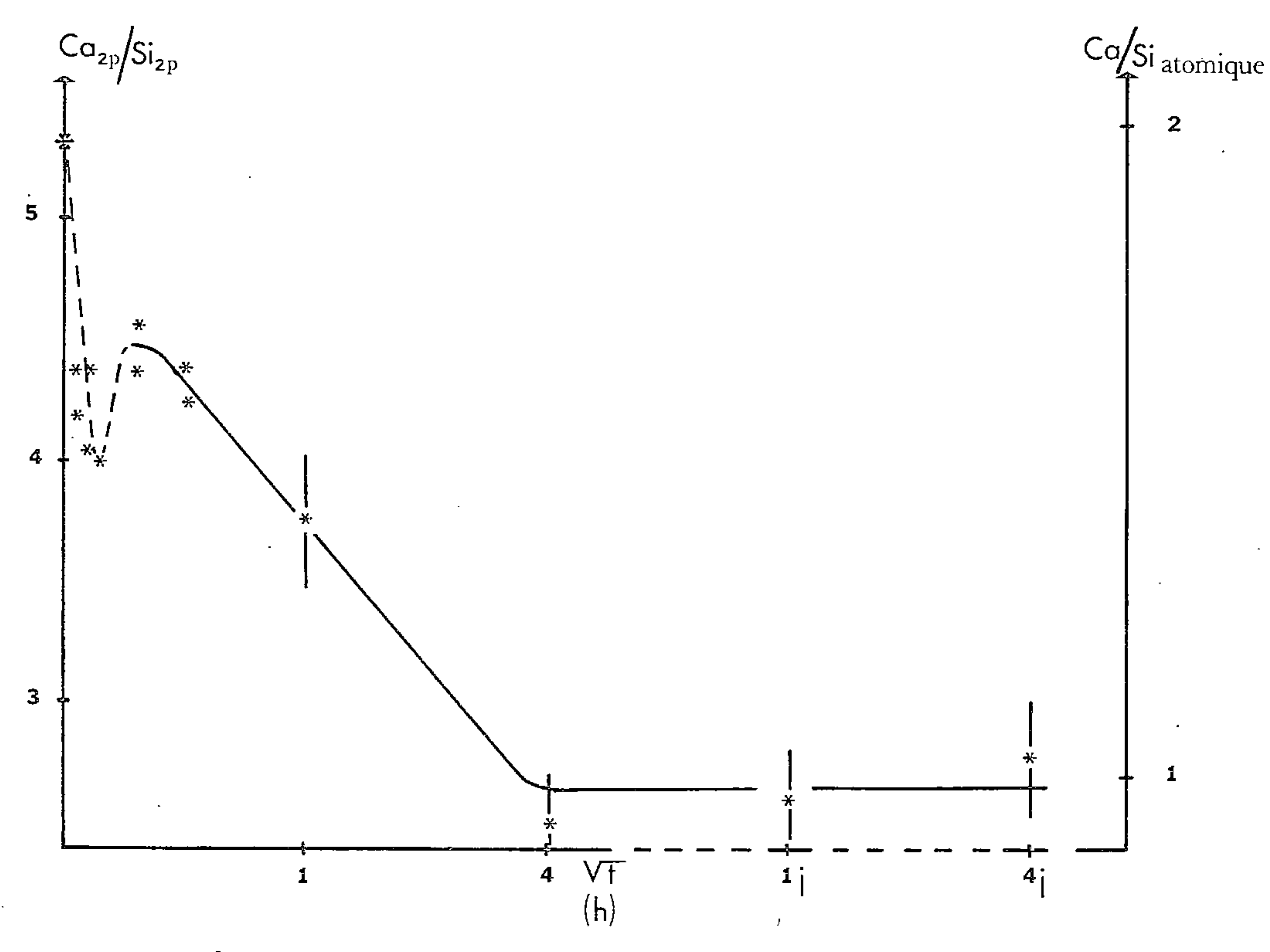
L'appareil utilisé est un spectromètre « AEI.ES 200 » équipé d'une source de rayons X à anticathode de magnésium. Les échantillons sont fixés sur un support adhésif conducteur. La surface analysée est comprise entre 0,1 et 1 cm². La courbe d'étalonnage tracée à partir des rapports des surfaces des pics Ca_{2p} et Si_{2p} du spectre de photo-électrons et des rapports atomiques Ca/Si déterminés par analyse chimique a été donnée dans un précédent *Comptes rendus* [1].

TABLEAU

Différence entre les énergies de liaison des pics XPS $Ca_{2p}^{3/2}$ et Si_{2p} et variation de la largeur à mi-hauteur du pic Si_{2p} au cours de l'hydratation de β Ca_2SiO_4.

Temps	$Ca_{2p}^{3/2} - Si_{2p}$ (eV ± 0,2)	Largeur à mi-hauteur de Si_{2p} (eV ± 0,1)
0	245,4	2,7
10, 15, 30 s; 1, 5, 15 mn	245,2	3,0
1 h	245,0	3,2
4 h, 1 jour	244,6	3,4
4 jours	244,9	3,4

La variation de la composition superficielle des grains de β Ca_2SiO_4 en fonction du temps d'hydratation est représentée sur la figure 1. La forme de la courbe est la même que celle obtenue pour l'hydratation du silicate tricalcique. On retient que dès les premières secondes, le rapport Ca/Si décroît, la valeur Ca/Si = 1,5 étant atteinte à la fin de la première minute. On observe des variations sur la largeur et sur la forme du pic Si_{2p} (tableau). Les différences entre les énergies cinétiques des électrons Ca_{2p} et Si_{2p} qui traduisent une variation dans l'énergie de liaison des électrons Si_{2p} sont moins notables que dans les essais similaires menés sur Ca_3SiO_5, surtout aux premiers instants [1].



Évolution du rapport Ca_{2p}/Si_{2p} selon le temps d'hydratation de Ca_2SiO_4.

Interprétation des résultats. — Nos résultats obtenus sur le solide par spectrométrie de photo-électrons confirment ceux obtenus par Fujii et Kondo à partir de l'analyse des solutions [2]. Ces auteurs ont montré que la réaction entre Ca_2SiO_4 et H_2O était immédiate se traduisant par le passage en solution de manière congruente d'ions Ca^{2+} et d'ions silicates.

L'interprétation de la courbe expérimentale (*fig.*) peut se faire dans le cadre d'un modèle à deux couches analogue à celui développé pour l'hydratation de Ca_3SiO_5 [3]. En l'occurence, ce modèle suppose la formation de deux hydrates et il est compatible avec une dissolution congruente de Ca_2SiO_4 aux tous premiers instants ([2], [4]).

Dès les premières secondes, la surface des grains de Ca_2SiO_4 s'appauvrit en calcium. L'épaisseur de la zone perturbée est nettement inférieure à la profondeur d'analyse soit trois fois le libre parcours moyen des électrons Ca_{2p} et Si_{2p} (20 Å). La décroissance du rapport Ca/Si observée pendant la première minute peut s'expliquer par la précipitation d'un hydrate. Le rapport Ca/Si de ce premier hydrate ne peut qu'être très inférieur à l'unité si on tient compte du passage des ions Ca^{2+} en solution et de la contribution du silicate

anhydre sous-jacent dans la formation du signal XPS. Dans un deuxième temps, entre 1 et 5 mn, ce premier hydrate se transforme en un second hydrate en captant des ions Ca^{2+} de la solution. Le développement du second hydrate atteint aux environs de 4 h une épaisseur de l'ordre de 60 Å. Le rapport Ca/Si est alors voisin de l'unité et reste constant jusqu'à notre dernière mesure (4 jours).

Les valeurs intermédiaires du rapport Ca/Si (de 5 mn à 4 h) s'expliquent par la contribution au signal du silicate bicalcique anhydre. A partir du modèle à deux couches et d'un rapport Ca/Si = 1 dans le second hydrate, il est possible de donner une estimation de l'épaisseur de la couche d'hydrate : 8 Å à 5 mn et 20 Å à 1 h.

En conclusion, l'hydratation du silicate bicalcique aux premiers instants paraît comparable à celle du silicate tricalcique. On notera en particulier dans notre modèle que la dissolution de Ca_2SiO_4, congruente aux premiers instants, devient sélective dès qu'un recouvrement suffisant des grains existe. Par ailleurs, la faible réactivité du silicate bicalcique observée par de nombreux chercheurs serait essentiellement en rapport avec la vitesse de croissance du second hydrate. A titre de comparaison, l'épaisseur de 60 Å du second hydrate a été obtenue en 15 mn pour le silicate tricalcique et en 4 h pour le silicate bicalcique β.

(*) Remise le 17 décembre 1979.

[1] J. H. Thomassin, M. Regourd, P. Baillif et J. C. Touray, *Comptes rendus,* 288, série C, 1979, p. 93.
[2] K. Fujii et W. Kondo, *J. Amer. Ceram. Soc.,* 62, n°s 3-4, 1979, p. 161-167.
[3] M. Regourd, J. H. Thomassin, P. Baillif et J. C. Touray, *Cem. Concr. Res.,* (à paraître).
[4] M. M. Sychev, V. I. Korneev, E. N. Kasanskaya et I. N. Medvedeva, *Zh. Prikl. Khim (Léningrad),* 46, n° 3, 1973, p. 502-506.

J.-H. T., P. B. et J.-C. T. : *Laboratoire de Géologie, Géochimie et Minéralogie appliquées, E.R.A.* n° 601, *U.E.R. Sciences, Université d'Orléans,* 45046 *Orléans Cedex;*

M. R. : *Département Microstructures, C.E.R.I.L.H.,* 23, *rue de Cronstadt,* 75015 *Paris.*

CATALYSE. — *Étude de l'oxydation de l'isobutène sur oxyde mixte U-Sb-O de rapport U/Sb* = 1/3. Note (*) de **Yves Schuhl, René Delobel** et **Hervé Baussart,** présentée par Gaston Charlot.

Le catalyseur USb_3O_{10} se révèle très sélectif dans l'oxydation de l'isobutène en méthacroléine. Les facteurs influençant la sélectivité et la désactivation sont étudiés. Une évolution structurale du catalyseur est observée en milieu réactionnel.

USb_3O_{10} proved to be a selective catalyst for isobutene oxidation into methacrolein. The roles of oxygen, isobutene and water are explored. Some structural modifications are observed.

Le mécanisme le plus communément décrit lors de l'oxydation de l'isobutène sur oxyde mixte est du type allylique faisant intervenir en particulier un cation responsable de la sélectivité possédant des orbitales « *d* » vides ou pleines [1]. Le rôle de l'oxygène de l'oxyde semble moins défini [2]. Dans le cas des oxydes mixtes U-Sb-O, le seul travail antérieur a été mené sur un catalyseur de rapport U/Sb = 1/2 ne correspondant à aucune phase définie [3]. Dans cette Note, nous présentons les premiers résultats obtenus lors de l'oxydation de l'isobutène sur un catalyseur oxyde mixte d'uranium et d'antimoine de rapport U/Sb = 1/3 de formule USb_3O_{10}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La préparation du catalyseur utilisé est décrite dans une publication antérieure du laboratoire [4]. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

catalyseur, U/Sb = 1/3 présentant les spectres X, infrarouges et Raman de USb_3O_{10} définis par Grasselli [5];

réacteur, microréacteur pulsé chromatographique;

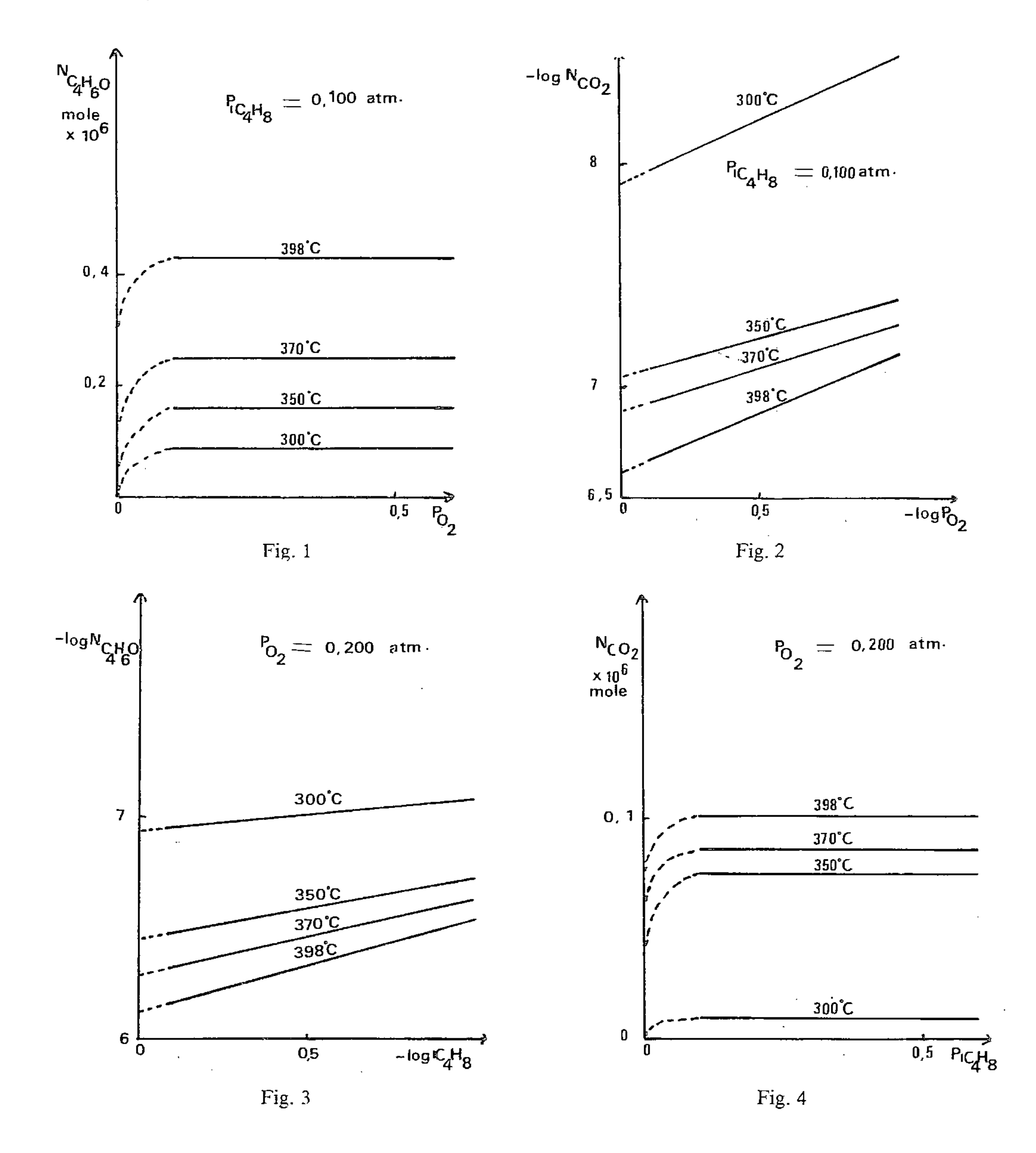
températures d'étude : 300, 350, 370 et 398°C.

Les produits principaux de la réaction sont le gaz carbonique et la méthacroléine. L'acétone, l'acétaldéhyde et divers produits sont identifiés, mais leur faible teneur interdit toute analyse quantitative. Le monoxyde de carbone n'est jamais décelé. L'analyse du flux sortant est réalisée par deux chromatographes en parallèle pour les produits organiques d'une part et pour O_2 et CO_2 d'autre part.

Dans le réacteur vide, la conversion de l'isobutène commence vers 300°C et n'est appréciable qu'au-dessus de 370°C. A 398°C, elle atteint 7 % pour un mélange réactionnel He-O_2-i-C_4H_8 dans le rapport 3-6-1 et 3 % pour un même mélange dans le rapport 8-1-1. Les produits identifiés sont l'acétone, l'acétaldéhyde, la méthacroléine et le dioxyde de carbone. Dans les essais catalytiques réalisés au-dessous de 400°C et avec un réacteur rempli de laine de verre, on peut admettre que ces réactions homogènes sont négligeables. La charge catalytique (60 mg) a été choisie dans la région de proportionnalité entre le taux de transformation globale (T.T.G.) et la masse de catalyseur.

RÉSULTATS. — L'influence des réactifs a été étudiée. Dans un premier temps, la pression d'isobutène est fixée à 0,100 atm et la pression d'oxygène varie entre 0,100 et 0,600 atm. Les figures 1 et 2 montrent l'évolution du nombre de moles de méthacroléine et de CO_2 formées lors d'une injection en régime stationnaire pour les quatre températures d'étude. Dans un deuxième temps, on fixe la pression d'oxygène à 0,200 atm, la pression d'isobutène variant de 0,100 à 0,600 atm. Les performances (en moles) en méthacroléine et en CO_2 sont portées sur les figures 3 et 4 pour les quatre températures d'étude. Les variations de

la sélectivité en mathacroléine sont portées sur les figures 5 et 6. On constate qu'à 300°C, la sélectivité est de 97 % et ne dépend pas des pressions partielles. Par contre, pour des températures supérieures la sélectivité est favorisée par de faibles pressions d'oxygène et de fortes pressions d'isobutène.



Le tableau donne les valeurs des ordres cinétiques apparents par rapport à O_2 et i-C_4H_8 dans la formation de C_4H_6O et de CO_2. Les performances sont très différentes en l'absence d'oxygène dans le mélange réactionnel. La courbe 1 de la figure 7 permet de se rendre compte de la désactivation du catalyseur lors de l'injection d'isobutène. L'oxygène ou l'eau régénère fortement ce catalyseur désactivé (courbes 2 et 3, *fig.* 7). Par contre la présence d'eau en tant que diluant dans le mélange réactionnel n'apporte pas de changement notable quant aux résultats.

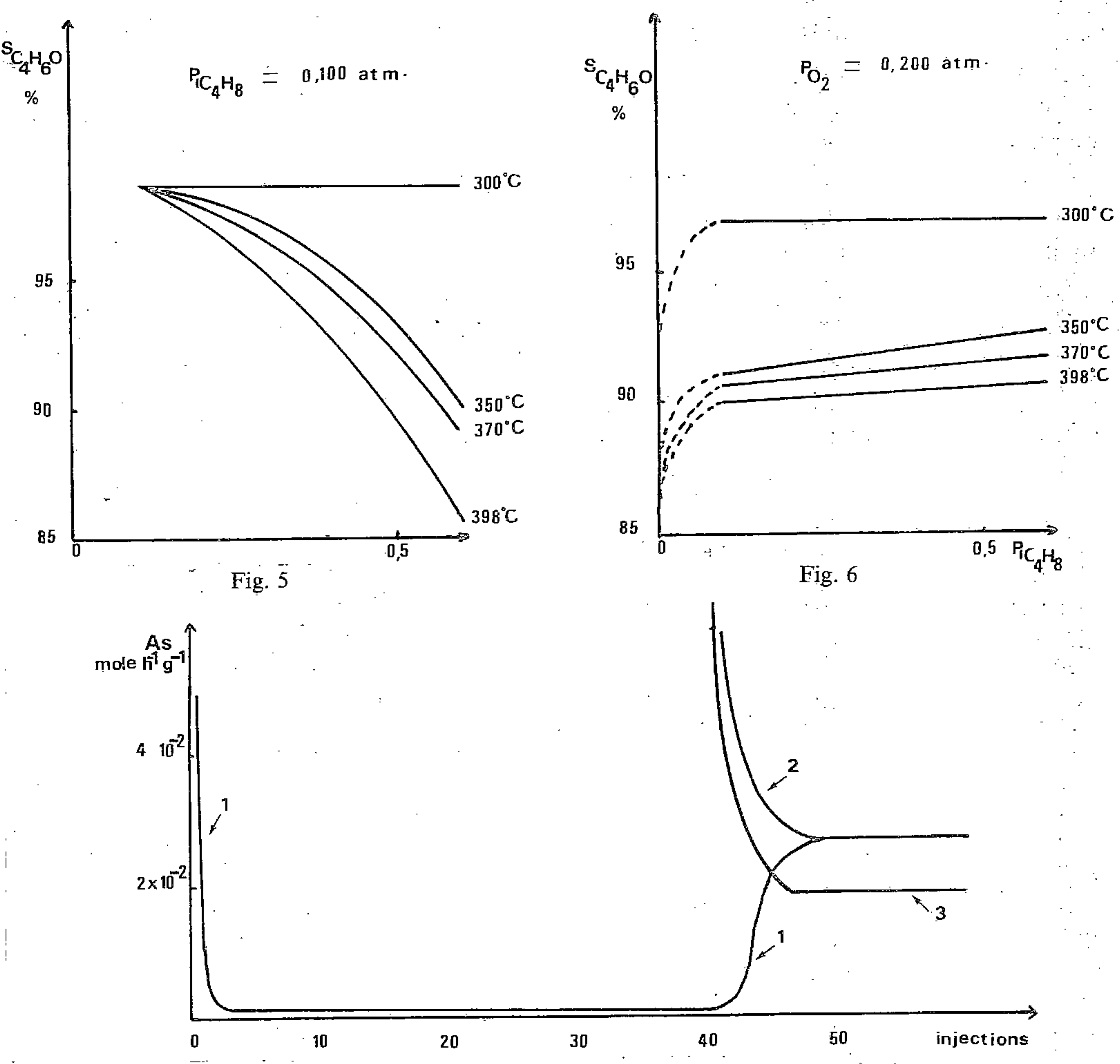


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7. — Courbe 1, désactivation par i-C_4H_8 puis mise en régime par M.R. Courbe 2, mise en régime par M. R. après traitement à l'oxygène. Courbe 3, mise en régime par M.R. après traitement à l'eau. M.R., mélange réactionnel He-O_2-i-C_4H_8 dans le rapport 8-1-1.

L'étude du catalyseur, après chaque traitement, à l'aide des méthodes spectroscopiques, montre une évolution du spectre infrarouge avec apparition d'un épaulement sur la bande à 1 000 cm^{-1} et d'un pic à 640 cm^{-1}. La comparaison avec le spectre de $USbO_5$ [5] permet d'attribuer la modification structurale observée à la présence de cette phase dans le catalyseur.

Tableau

Ordres cinétiques apparents par rapport à O_2 et i-C_4H_8 dans la formation de C_4H_6O et de CO_2

Température....	300°C		350°C		370°C		398°C	
Ordre apparent par rapport à	Conversion en		Conversion en		Conversion en		Conversion en	
	C_4H_6O	CO_2	C_4H_6O	CO_2	C_4H_6O	CO_2	C_4H_6O	CO_2
O_2...............	0	0,58	0	0,33	0	0,47	0	0,60
i-C_4H_8............	0,33	0	0,30	0	0,39	0	0,45	0

CONCLUSION. — La haute sélectivité de USb_3O_{10} peut s'expliquer par la présence de l'espèce Sb^{5+} intervenant dans un mécanisme de type allylique. Le schéma « rateau » classique [1] montre la formation des produits. Dans ce processus, l'étape la plus lente semble être l'interaction entre l'isobutène et le site catalytique du fait de l'ordre apparent nul par rapport à O_2. Les expériences menées en présence d'isobutène seul confirmeraient l'hypothèse de la faible participation des oxygènes du réseau [2] puisqu'une désactivation rapide intervient. Il est probable que la faible mobilité des ions O^{2-} à l'intérieur de la matrice soit la raison principale de cette perte d'activité. Cependant, celle-ci peut être due à un phénomène d'empoisonnement comme le montre le rôle de l'eau.

La formation en faible proportion de $USbO_5$ en milieu réactionnel doit s'accompagner de l'apparition d'une phase SbOx pour la conservation du bilan matière. Il faudra tenir compte de ces modifications structurales dans le mécanisme réactionnel d'où la nécessité de déterminer le rôle exact de chaque solide.

(*) Remise le 29 octobre 1979, acceptée le 26 novembre 1979.

[1] J. E. GERMAIN, *Intra Sc. Chem. Rep.*, 6, 1972, p. 101.

[2] E. V. HOEFS, J. R. MONNIER et G. W. KEULKS, *J. Catal.*, 57, 1979, p. 331-337.

[3] Y. MORITA, M. NIYAZAKI et D. E. KIKUCHI, *Bull. Sc. Eng. Res. Laboratory Waneda U.N.O.*, 68, 1975, p. 32-37.

[4] R. DELOBEL, H. Baussart, M. LE Bras et J. M. LEROY, *Comptes rendus*, 286, série A, 1978, p. 605.

[5] R. K. GRASSELI et D. D. SURESH, *J. Catal.*, 25, 1972, p. 273-291.

Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Solides, E.N.S.C.L., U.S.T.L., B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

SPECTROCHIMIE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de molécules modèles de la glycérophosphorylcholine en solution aqueuse.* Note (*) de **Bernard Clin, Georges Fourche** et **Claude Clément,** transmise par Adolphe Pacault.

L'analyse des spectres de RMN haute résolution de molécules modèles de la glycérophosphorylcholine a été effectuée en bon accord avec des résultats récents de diffusion Rayleigh dépolarisée.

The analysis of high resolution NMR spectra of model compounds of glycerophosphorylcholine has been carried out in good accordance with recent results of depolarized Rayleigh scattering.

La glycérophosphorylcholine (GPC) est l'un des constituants importants des membranes biologiques dont la conformation a fait l'objet de nombreuses études, parfois contradictoires, sur le plan expérimental ([1] à [4]) et théorique ([5], [6]).

L'objet de ce travail est d'analyser les spectres de RMN en solution aqueuse de molécules modèles du GPC (glycérol, anion glycérophosphate et cation choline) puis de confronter nos résultats à ceux obtenus [7] récemment par diffusion Rayleigh dépolarisée (DRD).

I. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Le glycérol, le glycérophosphate disodique 6 H_2O, et le chlorure de choline sont des produits commerciaux « Fluka ». Les spectres de RMN ont été obtenus à 22°C à l'aide d'un spectromètre « Bruker WH 270 ». L'acquisition effectuée en mode transformée de Fourier a été réalisée sur 16 K points de mémoire pour une largeur spectrale de 600 Hz. Les composés ont été étudiés dans D_2O à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} mole.l^{-1}.

II. RÉSULTATS. — Pour faciliter la comparaison de nos résultats à ceux obtenus par DRD nous associerons à chaque angle de rotation interne φ_j (*fig.* 1) de la molécule une énergie de rotation interne ΔE_j. L'origine des angles est définie par la position *trans* $\varphi_j = 0$.

Glycérol. — Le spectre RMN du glycérol permet de mesurer directement les constantes de couplage J_{AC} et J_{BC}.

$J_{AC} = 4,7$ Hz et $J_{BC} = 6,3$ Hz. En raison de la symétrie de la molécule, l'analyse de ces spectres ne fait intervenir que la conformation de l'un des deux chaînons terminaux. Ces conformations correspondent aux trois schémas de la figure 1 sur laquelle est représentée une liaison C—C perpendiculaire au plan de la figure.

Les populations associées à chacune de ces conformations étant respectivement n_1, n_2 et n_3, on peut écrire :

$$J_{13} = n_1 J_g + n_2 J_g + n_3 J_t, \qquad n_1 + n_2 + n_3 = 1.$$
$$J_{23} = n_1 J_t + n_2 J_g + n_3 J_g,$$

On peut interpréter les résultats expérimentaux de deux façons : ou bien $J_{AC} = J_{13}$ et $J_{BC} = J_{23}$, ou bien $J_{AC} = J_{23}$ et $J_{BC} = J_{13}$.

Dans la première hypothèse, en utilisant les valeurs classiques $J_g = 2{,}7$ Hz et $J_t = 11{,}1$ Hz (vérifiant dans ce cas la règle d'Abraham et Pachler [8]), on trouve

$$n_1 = 0{,}43, \quad n_2 = 0{,}33 \quad \text{et} \quad n_3 = 0{,}24.$$

La deuxième hypothèse conduit à

$$n_1 = 0{,}24, \quad n_2 = 0{,}33 \quad \text{et} \quad n_3 = 0{,}43.$$

On voit donc que la RMN ne permet de déterminer que la valeur de n_2.

Fig. 1

Deux différences d'énergie de rotation interne $\Delta E_1 = \Delta E_2 (CH_2 \ldots OH)$ et $\Delta E'_1 = \Delta E'_2 (OH \ldots OH)$ caractérisent ([7], [9]) les interactions à courte distance dans cette molécule. Au cours de travaux antérieurs ([9], [7]) on a trouvé : $\Delta E_1 = \Delta E_2 = (1\,050 \pm 600)$ J.mole^{-1} et $\Delta E'_1 = \Delta E'_2 = (-1\,050 \pm 600)$ J.mole^{-1}. Par suite la conformation entièrement étendue est légèrement favorisée. L'utilisation de ces valeurs permet la détermination des populations des différentes conformations de la molécule de glycérol (statistique de Boltzmann).

Conformations	*tt*	*tg*+	*tg*−	*g*+*t*	*g*+*g*+	*g*+*g*−	*g*−*t*	*g*−*g*+	*g*−*g*−
Populations	0,23	0,15	0,1	0,1	0,06	0,04	0,15	0,1	0,06

Ces populations permettent de calculer celles correspondant aux conformations décrites dans la figure 1 :

$$n_1 = n_{tt} + n_{tg+} + n_{tg-} = 0{,}48,$$

$$n_2 = n_{g+t} + n_{g+g-} + n_{g+g+} = 0{,}20$$

et

$$n_3 = n_{g-t} + n_{g-g+} + n_{g-g-} = 0{,}31.$$

L'accord entre ces valeurs et celles auxquelles conduit l'analyse du spectre de RMN est très bon à condition d'utiliser la première hypothèse. Nous trouvons donc

$$n_1 = 0{,}43, \quad n_2 = 0{,}33 \quad \text{et} \quad n_3 = 0{,}24.$$

Anion glycérophosphate. — Le spectre RMN de ce composé a nécessité une analyse détaillée dont nous donnons ci-après les résultats :

Fréquences	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	ν_E
Hz.	0	19	66,5	44	56,2

$$J_{AB}=-11\,\text{Hz},\quad J_{CD}=6{,}3\,\text{Hz},\quad J_{ED}=-11{,}9\,\text{Hz},$$
$$J_{AC}=6{,}3\,\text{Hz},\quad J_{CE}=4{,}1\,\text{Hz},\quad J_{BC}=4{,}7\,\text{Hz},\quad J_{PD}=J_{PE}=6{,}5\,\text{Hz}.$$

Nous présentons (*fig.* 2) le spectre expérimental (*a*) et le spectre théorique (*b*) recalculé à partir des valeurs ci-dessus.

Les valeurs des couplages observés pour les protons A et B de l'anion glycérophosphate étant les mêmes que celles mesurées pour le glycérol, il en résulte que la conformation de la partie glycérol de ces composés est la même.

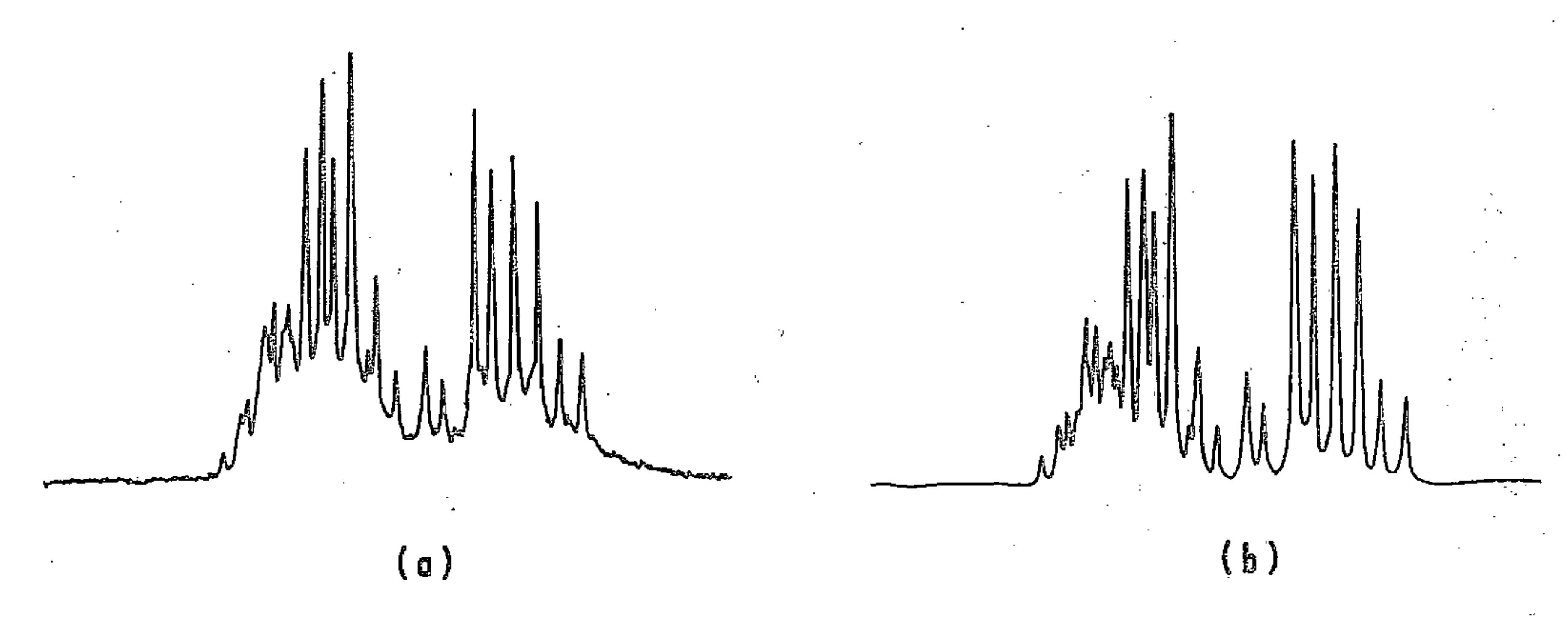


Fig. 2

Dans le cas du chaînon attaché au groupement phosphate, on observe une légère modification du couplage J_{CE} qui prend la valeur 4,1 Hz. Avec des notations analogues à celles de la figure 1 ceci se traduit par les populations calculées suivantes :

$$n_1=0{,}43,\quad n_2=0{,}40\quad \text{et}\quad n_3=0{,}17.$$

En plus des interactions à courte distance déjà décrites dans le glycérol, l'anion glycérophosphate fait intervenir une interaction nouvelle ($PO_3^{2-}\ldots CH$) à laquelle on associe [7] l'énergie $\Delta E_3=(6\,700\pm1\,250)$ J.mole^{-1}. Cette valeur relativement élevée favorise la conformation *trans* de la séquence $-CH-CH_2-O-PO_3^{2-}$. Ce résultat est en accord avec ce qui est observé sur le spectre RMN dans la mesure où le couplage observé entre le phosphore et les deux hydrogènes H_D et H_E est de 6,5 Hz. Une telle valeur est généralement interprétée [10] comme correspondant à une conformation *trans* favorisée par rapport aux conformations *gauches* par une énergie de 2 500 à 3 500 J.mole^{-1}. Par ailleurs, cette conformation où la liaison $O-P$ est *trans* par rapport à la liaison C_1-C_2 correspond à un éloignement maximal du groupement phosphate par rapport au groupement OH lié au carbone C_2.

Cation choline. — L'analyse du spectre de la choline, en terme de spectre AA'BB'X conduit aux valeurs suivantes :

$$HO-C(H_C)(H_D)-C(H_A)(H_B)-N(CH_3)_3^+ \quad (\varphi_7)$$

$$J_{AD}=J_{BC}=6{,}7\,\text{Hz}, \qquad J_{AB}=J_{CD}=-10{,}5\,\text{Hz},$$
$$J_{BD}=J_{AC}=3{,}3\,\text{Hz}, \qquad J_{NX-C-CH_2}=2{,}5\,\text{Hz}.$$

Le système d'équations permettant de retrouver les couplages apparents observés pour les protons est comparable à celui qui a été présenté dans le cas du glycérol, mais il faut lui adjoindre, pour des raisons de symétrie évidentes, la relation $n_2=n_3$.

En utilisant les valeurs $J_g=2{,}8$ Hz et $J_t=11{,}2$ Hz qui vérifient la relation d'Abraham et Pachler [8] on trouve alors :

$$n_1=0{,}06 \qquad \text{et} \qquad n_2=n_3=0{,}47.$$

La seconde solution envisageable ne peut être retenue car il y a incompatibilité entre les résultats du calcul et la condition imposée $n_2=n_3$. Ces résultats favorisent nettement les conformations gauches de la séquence N—C—C—O.

Par ailleurs le couplage $N-C-CH_2$ observé, de 2,5 Hz, est lui aussi en faveur d'une conformation gauche de ces liaisons. La RMN permet donc d'affirmer que la conformation de ce composé en solution aqueuse est préférentiellement gauche ([1], [2]). Or, dans cette molécule, on a montré [7] par DRD que l'interaction $OH\ldots N^+(CH_3)_3$ est caractérisée par une énergie $\Delta E_7=(-3\,150\pm1\,050)\,J.mole^{-1}$. Cette valeur favorise assez fortement les conformations gauches puisqu'elle conduit aux valeurs $n_1\simeq0{,}1$ et $n_2=n_3\simeq0{,}45$ en très bon accord avec nos résultats.

En conclusion, les résultats que nous venons de présenter permettent de rendre compte des spectres déjà observés ([1], [2]) pour les molécules de phosphocholine et de GPC et complètent les analyses partielles ([1] à [4]) publiées antérieurement.

(*) Remise le 2 juillet 1979, acceptée après révision le 5 novembre 1979.

[1] A. Andrieux, J. Dufourcq et C. Lussan, *Comptes rendus*, 274, série D, 1972, p. 2358.
[2] J. Dufourcq et C. Lussan, *F.E.B.S. Letters*, 26, 1972, p. 35.
[3] T. O. Henderson, T. Glonek et T. C. Myers, *Biochemistry*, 13, 1974, p. 623.
[4] H. Hauser, M. C. Phillips, B. A. Levine et R. J. P. Williams, *Nature*, 261, 1976, p. 390.
[5] B. Pullman et H. Berthod, *F.E.B.S. Letters*, 44, 1974, p. 266.
[6] B. Pullman, H. Berthod et N. Gresh, *F.E.B.S. Letters*, 53, 1975, p. 199.
[7] P. Macquart, *Thèse de 3e cycle*, n° 1462, Bordeaux, 1978; G. Fourche, C. Clément et P. Macquart, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
[8] R. J. Abraham et K. G. R. Pachler, *Molecular Physics*, 7, 1963, p. 165.
[9] G. Fourche, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1500; *ibid.*, 66, 1969, p. 320.
[10] M. Tsuboi, F. Kuriyagawa, K. Matsuo et Y. Kyogoku, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 1813.

Centre de recherche Paul-Pascal, Domaine universitaire, 33405 Talence.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes citriques et citrates cristallins de néodyme.* Note (*) de **Démosthène-Renos Svoronos, Saïdati Bouhlassa** et **Robert Guillaumont,** présentée par Fernand Gallais.

On a, d'une part obtenu des monocristaux monocliniques de citrate de néodyme $Nd(C_6O_7H_5), 3H_2O$ à partir de solutions résultant de l'attaque de $(NdOH)(CO_3)$ par l'acide citrique, et d'autre part préparé des phases solides cristallisées en ajoutant à des solutions renfermant $[Nd(C_6O_7H_5)_2]^{3-}$ et $[Nd_3(OH)_4(C_6O_7H_5)_4]^{7-}$ des cations $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. De tels composés bien cristallisés sont très inusuels.

Single crystals of $Nd(C_6O_7H_5), 3H_2O$ were grown from aqueous acidic solutions prepared with $Nd(OH)(CO_3)$ and citric acid. Crystalline compounds of $[Nd(C_6O_7H_5)_2]^{3-}$ and $[Nd_3(OH)_4(C_6O_7H_5)_4]^{7-}$ with $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ as cation were obtained in crystalline form. It is very unusual to obtain such lanthanide citrates so well crystallized.

Les recherches sur la nature des complexes citriques de lanthanides, et plus particulièrement sur ceux de néodyme en milieu aqueux, sont nombreuses. Pratiquement toutes les conditions de milieu : $C_{H_3Cit} \leqq 10^{-1}M$, $C_{Nd} \leqq 10^{-2}M$, $1 < pH < 13$, $\mu \leqq 1$, ont été explorées par des méthodes classiques ou radiochimiques d'étude de complexes en solution (H_3 Cit symbolise l'acide citrique, Cit l'anion $C_6O_7H_5^{3-}$) ([1] à [10]).

L'existence de nombreux complexes a ainsi été établie, certaines données thermodynamiques associées à leur équilibre de formation obtenues, mais leur « stéréochimie » reste encore incertaine, sinon inconnue. Dans une étude récente, nous avons établi, entre autres, et essentiellement par potentiométrie, les conditions de formation exclusives du complexe 1/2 : $NdCit_2^{3-}$ pour $5 \leqq pH \leqq 7,2$, $C_{H_3Cit}/C_{Nd} \geqq 2$ et d'un complexe 3/4 pour $pH \geqq 9,5$, $C_{H_3Cit}/C_{Nd} \geqq 1,5$, dont on ne peut pas préciser actuellement s'il s'agit de $[Nd_3(OH)_4Cit_4]^{7-}$ ou de $[Nd_3(Cit')_4]^{7-}$ ($Cit' = C_6O_7H_4^{4-}$) car, aux pH élevés, la fonction alcool de Cit^{3-} pourrait se manifester. Lors de cette étude, nous avons aussi montré la prédominance, mais non l'exclusivité, parmi les complexes d'ordre 1 de l'espèce Nd Cit pour $3 \leqq pH \leqq 4$ et $C_{H_3Cit}/C_{Nd} \geqq 1$.

Pour tenter de préciser la stéréochimie et la formule de ces complexes, nous avons essayé de préparer des composés solides à partir des solutions de perchlorate de néodyme, d'acide citrique et de diverses bases renfermant les espèces identifiées.

A notre connaissance, les tentatives de cristallisation des sels citriques de lanthanides, et plus particulièrement de sels citriques de néodyme, aboutissent à des solides de pauvre cristallinité ou à des composés amorphes ([11] à [13]). Le seul cas rapporté, de produits plus ou moins bien cristallisés, correspond à un citrate dont la formule centésimale est incertaine [14].

A partir des solutions perchloriques dans lesquelles prédomine Nd Cit, nous n'avons jamais pu faire croître de cristaux de citrate de néodyme. Aussi, nous avons cherché, et obtenu, la cristallisation du citrate de néodyme à partir de solutions qui résultaient de l'attaque de carbonates de néodyme par l'acide citrique, et dont les compositions correspondaient au domaine d'existence de complexes 1/1. Plusieurs espèces de carbonates ont été étudiées et les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'hydroxycarbonate de néodyme $(NdOH)(CO_3)$ du type ancylite.

Les cristaux de Nd Cit, $3H_2O$ recueillis dans ces expériences sont de symétrie monoclinique ($\beta = 111°$) et correspondent au groupe spatial $P2_1/c$. Une étude approfondie de ce composé 1/1 par interprétation et indexation de spectres de rayons X, analyse

thermique différentielle, thermogravimétrie, microscopie électronique, spectroscopie infrarouge et spectroscopie d'absorption, est en cours.

Diverses tentatives de cristallisation à partir de solutions renfermant les ions complexes 1/2 et 3/4, cités précédemment, avec les ions Na^+, K^+, Ba^{2+} ou NH_4^+ n'ont pas conduit à des phases cristallisées pures. En revanche, lorsqu'on utilise comme contre cation $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, on obtient des phases solides bien cristallisées pour le complexe 3/4 et de pauvre cristallinité dans le cas du complexe 1/2. Les anions complexes 1/2 et 3/4 sont généralement préparés en mélangeant des quantités convenables de perchlorate de néodyme et d'acide citrique en solution, le pH étant ajusté avec de l'ammoniaque. Après une légère concentration des solutions par chauffage, on ajoute la quantité de chlorure de cobalt hexammine nécessaire pour compenser les charges des anions citriques et on agite vigoureusement. Les cristaux apparaissent, après lente évaporation.

TABLEAU

	Composition (%)						Transition
	C	H	O	N	Nd	Co	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ à 4 K
Composé : Nd Cit, 3 H_2O (1/1)							
Calculée	18,60	2,86	41,31	–	37,23	–	23 337 cm^{-1}
Expérimentale	18,45	2,99	41,47	–	37,09	–	
Composé : Nd Cit_2Co $(NH_3)_6$, 8 H_2O (1/2)							
Calculée	17,41	5,36	42,53	10,15	17,43	7,12	23 272 cm^{-1}
Expérimentale	17,60	5,30	42,68	10,10	17,30	7,02	
Composé : Nd_3Cit_4 $(OH)_4NH_4$ $[Co(NH_3)_6]_2$, 18 H_2O (3/4)							
Calculée	14,99	5,20	41,67	9,47	22,53	6,14	23 203 cm^{-1}
Expérimentale	14,81	5,14	41,62	9,41	22,82	6,20	23 237 cm^{-1}

L'examen des diagrammes de Debye-Scherrer de ces solides nous permet d'affirmer la formation de composés cristallins de structure différente de composés de cobalt (III) hexammine et du monocitrate Nd Cit, 3 H_2O. Une étude similaire à celle en cours pour Nd Cit, 3 H_2O est prévue.

Enfin, l'énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ à 4 K de l'ensemble des composés que nous avons préparés (tableau) indique que le néodyme occupe chaque fois un seul site bien défini dans les composés Nd Cit, 3 H_2O et Nd Cit_2 $[Co(NH_3)_6]$ 8 H_2O alors qu'il possède deux environnements différents dans le composé solide 3/4.

En conclusion, nous avons montré :

– qu'il est possible d'obtenir des phases cristallines à partir de solutions citriques de néodyme;

– que ces phases renferment les anions complexes présents dans les solutions dont elles sont issues.

Ces résultats laissent favorablement augurer de la possibilité d'obtenir et de comparer la stéréochimie des entités Nd/Cit présentes dans les solides et en solution.

(*) Remise le 19 novembre 1979, acceptée le 10 décembre 1979.

[1] K. L. MALYAROV et F. P. SUDAKOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, n° 7, 1961, p. 800.

[2] V. B. VERENIKIN, K. V. ASTAKOV et F. G. MALANICHEV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10, n° 12, 1965, p. 1497.

[3] G. A. Artyukhina, L. I. Martynenko et Vikt. I. Spitsyn, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R.*, Chem. Series, n° 3, 1970, p. 477.

[4] L. G. Tebelev, B. N. Zaitsev, V. M. Lebedev, R. F. Melkaya et V. M. Nikolaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16, n° 4, 1971, p. 519.

[5] A. Ohyoshi, E. Ohyoshi, H. Ono et S. Yamakawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 1955.

[6] L. G. Tebelev, V. M. Lebedev et V. M. Nikolaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18, n° 1, 1973, p. 35.

[7] R. Guillaumont et L. Bourderie, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1971, p. 2806.

[8] S. Hubert, M. Hussonnois et R. Guillaumont, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1975, p. 1255.

[9] S. Bouhlassa, S. Hubert, L. Brillard et R. Guillaumont, *Rev. Chim. min.*, 14, 1977, p. 239.

[10] S. Bouhlassa, S. Hubert et R. Guillaumont, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 32, 1978, p. 247.

[11] D. I. Ryabchikov et E. A. Terenteva, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 58, 1947, p. 1373.

[12] M. N. Ambrozhii et E. F. Luchnikova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, n° 8, 1962, p. 968.

[13] Z. M. Babeshkina, L. I. Martynenko et A. I. Grigor'ev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, n° 6, 1966, p. 685.

[14] D. R. Svoronos, H. Dexpert, O. K. Moune, O. Beaury et P. Caro, *EUCHEM Conference on the Chemistry of the Rare Earths*, p. 75, Helsinki, 1978.

D.-R.S. : *C.N.R.S. Laboratoires de Bellevue, E.R. 210, 92190 Meudon-Bellevue;*

S.B. et R.G. : *Laboratoire de Radiochimie, I.P.N.*, B.P. 1, 91406 *Orsay Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Association ionique et conductibilité de quelques électrolytes 1-1 dans la méthylisobutylcétone.* Note (*) de **Jean-Yves Cabon, André Laouenan, Maurice L'Her** et **Jacqueline Courtot-Coupez,** présentée par Gaston Charlot.

Le comportement de quelques électrolytes 1-1 dans la méthylisobutylcétone a été analysé par conductimétrie. Les valeurs des constantes d'association et des conductivités équivalentes limites des perchlorates de tétrahexylammonium, de tétrabutylammonium, de lithium et d'argent ainsi que celles des chlorure, bromure et iodure de tétrabutylammonium ont été déterminées à 25°C.

Conductance behaviour of tetrabutylammonium perchlorate, tetrabutylammonium iodide, tetrabutylammonium bromide, tetrabutylammonium chloride, tetrahexylammonium perchlorate, silver perchlorate and lithium perchlorate has been investigated in methylisobutylketone at 25°C. All the salts studied are found to be essentially associated; for the same cation, the association constants decrease in the sequence $Cl^- > Br^- > I^- > ClO_4^-$ *and for the same anion* $Ag^+ > Li^+ > Bu_4N^+ > Hex_4N^+$.

Préalablement aux études électrochimiques que nous avons entreprises dans la méthylisobutylcétone ou hexone, il nous a semblé nécessaire de connaître le comportement des électrolytes en solution. En effet, la méthylisobutylcétone, solvant dipolaire aprotique ($\mu = 2,7$ D) [1], possède une faible constante diélectrique ($\varepsilon = 12,66$ à 25°C) [2] qui la classe parmi les solvants peu dissociants; de ce fait, tous les sels dissous y sont incomplètement dissociés.

Les mesures conductimétriques effectuées dans la méthylisobutylcétone sont peu nombreuses ([3], [4], [5]). L'objectif poursuivi est donc la détermination des constantes de dissociation de quelques électrolytes que nous serons conduits à utiliser lors de nos études électrochimiques (électrolytes supports, complexants...). Nous avons examiné le comportement en solution des sels suivants : perchlorates de tétrahexylammonium, de tétrabutylammonium, de lithium et d'argent ainsi que celui des chlorure, bromure et iodure de tétrabutylammonium.

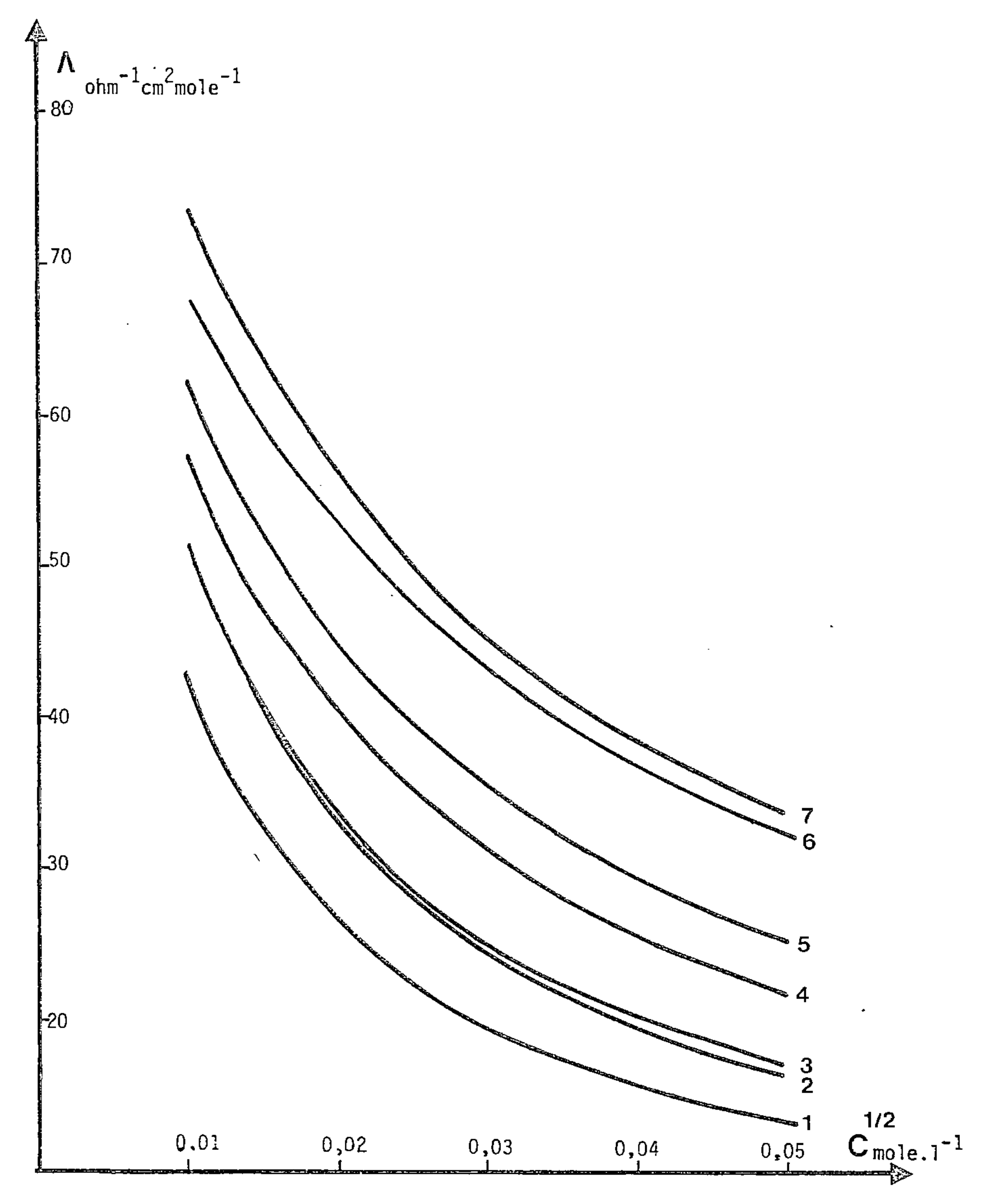
Cette étude a été effectuée en utilisant de la méthylisobutylcétone « Merck », qualité pour analyse, purifiée par une distillation sur hydrure de calcium suivie d'une redistillation à la pression atmosphérique. La conductivité spécifique du solvant recueilli et conservé sur tamis moléculaire « Linde » 4 Å est de l'ordre de $5.10^{-8}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Tous les sels étudiés ont été recristallisés puis séchés à l'étuve sous pression réduite.

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur des solutions de concentration en électrolyte comprise entre 10^{-4} et $2,5.10^{-3}$ M. La cellule à double paroi a été maintenue à $25 \pm 0,02$°C par un montage « en cascade » de deux thermostats à circulation type Fe « Haake ». La sonde de conductimétrie, de constante voisine de $0,563\ cm^{-1}$, a été étalonnée au moyen d'une solution aqueuse de chlorure de potassium. Les conductivités ont été mesurées à l'aide d'un pont « Beckman RC 18A » à la fréquence de 1 kHz. Les valeurs des conductivités équivalentes ont été obtenues à partir des résultats expérimentaux par l'intermédiaire de la relation

$$\Lambda = \frac{1\,000(\varkappa_c - \varkappa_0)}{c},$$

$\varkappa_c$ étant la conductivité spécifique de la solution d'électrolyte de concentration c et $\varkappa_0$ la conductivité spécifique du solvant pur.

Les valeurs expérimentales ont été exploitées à l'aide de l'équation de Fuoss-Onsager simplifiée qui permet d'obtenir de manière satisfaisante, dans le cas d'associations fortes, la conductivité équivalente limite Λ_0 et la constante d'association K de l'électrolyte [6].



Variations de la conductivité équivalente des électrolytes en fonction de la racine carrée de leur concentration. 1, Bu_4NCl; 2, $AgClO_4$; 3, Bu_4NBr; 4, $LiClO_4$; 5, Bu_4NI; 6, Hex_4NClO_4; 7, Bu_4NClO_4.

Les paramètres Λ_0 et K des électrolytes 1-1 considérés ont été calculés à partir du système d'équations suivant :

(1) $$K=\frac{1-\alpha}{\alpha^2 c y_\pm^2},$$

(2) $$\ln y_\pm = -A(\alpha c)^{1/2},$$

(3) $$\Lambda=\alpha[\Lambda_0-(B_1\Lambda_0+B_2)\alpha^{1/2}c^{1/2}],$$

α représente la fraction dissociée de l'électrolyte, $y_{\pm}$, le coefficient d'activité de la loi limite de Debye-Hückel (coefficient relatif aux concentrations exprimées en moles par litre). A, B_1 et B_2 ont leur signification habituelle. Dans le cas présent, les valeurs de la constante diélectrique et de la viscosité de la méthylisobutylcétone étant respectivement $\varepsilon = 12,66$ u.s.i. (2) et $\eta = 0,0055$ Poise (2), les valeurs numériques des différents paramètres sont $A = 18,13$, $B_1 = 3,54$ et $B_2 = 246,0$.

L'exploitation mathématique des résultats expérimentaux revient à ajuster les deux paramètres Λ_0 et K au sens des moindres carrés, soit à rendre minimale la fonction $\sigma_\Lambda = \sum_{i=1}^{N} (\Lambda_{i\,\mathrm{exp}} - \Lambda_{i\,\mathrm{cal}})^2$, N étant le nombre de points que comporte une série de mesures.

Ce calcul a été effectué sur ordinateur « CII Iris 80 ». Le schéma d'une exploitation est le suivant : une valeur initiale est proposée pour chacun des deux paramètres K_1 et Λ_{01}. A partir de K_1 et pour chaque point expérimental la fraction dissociée est calculée en résolvant l'équation constituée par les relations (1) et (2). La fonction $\sigma_\Lambda = \sum_{i=1}^{N} (\Lambda_{i\,\mathrm{exp}} - \Lambda_{i\,\mathrm{cal}})^2$ est alors calculée pour le couple de valeurs Λ_0 et K considéré.

Un programme de minimisation permet ensuite d'obtenir les meilleures valeurs des paramètres Λ_0 et K pour lesquelles la valeur de la fonction σ_Λ est minimale.

Les variations des conductivités équivalentes des divers électrolytes en fonction de la racine carrée de leurs concentrations exprimées en mole.l^{-1}, sont représentées sur la figure. Les valeurs des conductivités équivalentes limites Λ_0 et des constantes d'association K obtenues à partir de l'analyse mathématique de ces courbes expérimentales sont réunies dans le tableau, la déviation standard relative obtenue pour Λ_0 est de l'ordre de 0,1 %.

TABLEAU

Conductivités équivalentes limites et constantes d'association de divers électrolytes

Électrolyte	Λ_0 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$	log K	Électrolyte	Λ_0 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$	log K
Bu_4NClO_4	95,2	3,6	Hex_4NClO_4	85,2	3,5
Bu_4NI	86,6	3,7	$LiClO_4$	85,4	3,9
Bu_4NBr	89,8	4,1	$AgClO_4$	99,1	4,3
BuNCl	85,4	4,3			

L'examen du tableau montre que les conductivités équivalentes limites des électrolytes étudiés sont relativement élevées dans la méthylisobutylcétone, ce qui est dû à la faible viscosité du solvant. On peut également noter que les constantes d'association de ces électrolytes, voisines de 10^4, sont d'une façon générale conformes aux prévisions électrostatiques. Ainsi, l'association des sels de tétrabutylammonium diminue lorsque le rayon cristallographique de l'anion décroît : $ClO_4^- < I^- < Br^- < Cl^-$. Pour un même anion ($ClO_4^-$), la dissociation augmente suivant l'ordre $Hex_4N^+ > Bu_4N^+ > Li^+ > Ag^+$. L'inversion observée par rapport à la théorie électrostatique pour les cations lithium et argent résulte probablement d'une solvatation importante du cation Li^+ par la méthylisobutylcétone. Ces résultats sont comparables à ceux observés dans d'autres solvants dipolaires aprotiques voisins tels que l'acétone [7] ou la méthyléthylcétone [8] qui solvatent faiblement les anions, mais sont susceptibles de solvater fortement les cations. Bien que peu

dissociante, la méthylisobutylcétone peut cependant être rendue suffisamment conductrice pour permettre la mise en œuvre de méthodes électrochimiques d'analyse. En particulier les perchlorates de tétrabutylammonium, de tétrahexylammonium ou de lithium, suffisamment solubles, sont utilisables pour obtenir des solutions de force ionique constante.

(*) Remise le 10 décembre 1979.

[1] K. L. WOLF, *Z. Physik. Chem.*, 32, 1929, p. 39.
[2] T. IWACHIDO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 1973, p. 2761.
[3] R. C. LITTLE et C. R. SINGLETERRY, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2709.
[4] J. JUILLARD et I. M. KOLTHOFF, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 2496.
[5] T. FUJINAGA et T. SAKAMOTO, *J. Electroanal. Chem.*, 185, 1977, p. 85.
[6] C. J. JAMES et R. M. FUOSS, *J. Sol. Chem.*, 4, 1975, p. 91.
[7] R. A. ROBINSON et R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, 2e éd., Butterworths, Londres, 1959.
[8] S. R. C. HUGUES et D. H. PRICH, *J. Chem. Soc.* (A), 1967, p. 1093.

Laboratoire de chimie analytique, E.R.A., C.N.R.S. 0677,
Université de Bretagne occidentale, 6, *avenue Victor-Le-Gorgeu,* 29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage colorimétrique des aminoacides et des thiols par le* Z α, β-*dinitrostilbène* (DNS). Note (*) de **Pierre Dubois, Pierre Levillain** et **Claude Viel**, présentée par Gaston Charlot.

Les auteurs montrent qu'en solutions mixtes méthanol-tampon de pH déterminé (respectivement 9,2 et 10,6), il est possible de doser colorimétriquement les acides aminés et les thiols en mettant à profit leur réactivité avec le Z α, β-dinitrostilbène.

The authors show that in mixed methanol-buffer solutions of determined pH (respectively 9.2 and 10.6), it is possible to titrate colorimetrically the amino acids and the thiols by turning to account their reactivity with Z α, β-*dinitrostilbene.*

Nous avons rapporté précédemment [1] une méthode de dosage colorimétrique des amines primaires et secondaires mettant à profit la spécificité d'addition de ces nucléophiles aminés avec le Z α, β-dinitrostilbène (DNS). Suite à cette étude, nous avons pensé que ce réactif permettrait également de doser deux autres classes de composés chimiquement et biochimiquement importants, les thiols et les acides aminés, moyennant la mise au point de conditions expérimentales mettant respectivement à profit la nucléophilie des fonctions thiol et amine.

NO_2 NO_2 $\xrightarrow[\text{pH alcalin}]{R-CH(CO_2H)-NH_2}$ NO_2 / $NH-CH(CO_2H)-R$

$\xrightarrow[\text{pH alcalin}]{R-SH}$ NO_2 / $S-R$

I. Acides aminés. — Ainsi qu'il ressort du tableau I, il est possible de doser les acides aminés par le DNS à condition de se placer en milieu alcalin, à un pH tel que les fonctions amine d'un monoaminoacide ou α-aminée d'un acide aminé basique soient libres, donc nucléophiles.

La mise au point des conditions de dosage a été réalisée sur une solution aqueuse de glycine, en dégageant l'influence du pH, de la concentration en DNS, de la température et du temps de réaction. Pour l'étude de l'influence du pH, compte tenu de la nécessité de la présence de la fonction amine libre dans la molécule d'acide aminé, nous avons utilisé trois mélanges méthanol-tampons aqueux de pH 9,2, 10 et 10,6 [2], et constaté que le tampon de pH 9,2 conduisait à une absorbance maximale à 375 nm. Ayant fait varier la concentration en DNS en laissant constants la concentration d'aminoacide et le temps de réaction, nous avons observé qu'une concentration de 3.10^{-3} M en DNS offre un maximum de sensibilité pour le dosage. Toutefois, afin d'augmenter la sensibilité du dosage, il est nécessaire d'extraire par le chloroforme l'excès de réactif du milieu réactionnel hydro-méthanolique avant lecture de l'absorbance.

Lors de ces études préliminaires, nous avons également remarqué que l'absorbance ne variait que légèrement après 30 mn de contact à température ordinaire entre réactif et réactant. L'ensemble de ces résultats permet de proposer le protocole suivant pour le dosage des aminoacides :

A 4 ml d'une solution méthanolique 3.10^{-3} M de DNS, on ajoute 2 ml d'une solution aqueuse d'aminoacide [3] et 2 ml d'une solution aqueuse de tampon pH 9,2 constitué par du carbonate de sodium 0,1 M et du bicarbonate de sodium 0,1 M [2]. Après 30 mn de contact à température ordinaire, on extrait par 3 ml de chloroforme. La lecture de la phase aqueuse s'effectue vers 375 nm (410 nm pour la proline) par rapport à un témoin préparé dans les mêmes conditions que ci-dessus à partir de la solution de DNS et de la solution tampon. Les limites de concentrations dosables des différents acides aminés étudiés sont reportées sur le tableau I.

TABLEAU I

Aminoacides

Aminoacide	λ_{max} (nm)	ΔΣ (5)	Limites de dosage (M/l)
Glycine	375	16 000	5.10^{-5}-6.10^{-4}
Sérine	375	7 500	1.10^{-4}-1.10^{-3}
Cystéine	375	13 000	1.10^{-4}-6.10^{-4}
Leucine	375	10 100	1.10^{-4}-8.10^{-4}
Isoleucine	375	12 300	1.10^{-4}-6.10^{-4}
Phénylalanine	375	12 600	1.10^{-4}-6.10^{-4}
Tyrosine	375	13 100	5.10^{-5}-6.10^{-4}
Tryptophane	375	14 400	5.10^{-5}-6.10^{-4}
Proline	410	11 000	1.10^{-4}-7.10^{-4}
Acide aspartique	375	4 160	2.10^{-4}-$1,5.10^{-3}$
Acide glutamique	375	7 680	1.10^{-4}-1.10^{-3}
Lysine (monochlorhydrate)	375	17 600	5.10^{-4}-6.10^{-4}
Arginine	375	4 500	2.10^{-4}-$1,5.10^{-3}$
Histidine	375	11 500	1.10^{-4}-7.10^{-4}
β-alanine	370	8 000	1.10^{-4}-1.10^{-3}
Acide γ-aminobutyrique	370	8 500	1.10^{-4}-9.10^{-4}
Acide ω-aminocaproïque	370	9 300	1.10^{-4}-7.10^{-4}

II. THIOLS. — Ainsi qu'il ressort du tableau II, les thiols aliphatiques, aryliques ou arylaliphatiques réagissent à pH alcalin avec le DNS dans des conditions qui permettent leur dosage. Comme précédemment pour les aminoacides, celles-ci ont été définies en tenant compte de l'influence des paramètres suivants : pH, concentration en DNS, température, temps de contact entre réactif et réactant, extraction du composé de réaction du milieu réactionnel.

A la suite des essais préliminaires que nous avons effectués, il s'est avéré indispensable d'extraire par le chloroforme le composé de réaction, celui-ci se montrant le plus souvent insoluble dans le milieu réactionnel hydro-méthanolique. L'influence du pH sur la réactivité a été déterminée sur deux types de thiols, l'un aliphatique : le propanethiol-1, l'autre aromatique : le méthyl-4 benzènethiol. A cette fin, nous avons utilisé des mélanges méthanol-tampons aqueux de pH compris entre 2 et 10,6 [4], puis une solution de soude pour les pH compris entre 10,7 et 12, et constaté que l'absorbance maximale de ces deux thiols s'observait avec un tampon de pH 10,6. De même, faisant varier les temps de réaction, nous avons constaté

que l'absorbance était maximale après 30 mn de contact, à température ordinaire, entre réactif et réactant. Afin de déterminer la concentration optimale en DNS, nous avons utilisé trois concentrations de ce réactif : 1,5, 3 et $4,5.10^{-3}$ M. Avec cette dernière, au cours du temps, on observe une reprécipitation partielle du réactif dans la solution réactionnelle. Les rendements étant identiques avec les deux premières concentrations, nous avons choisi d'adopter pour les différents dosages une solution 3.10^{-3} M de DNS.

Les conditions offrant la meilleure sensibilité pour le dosage des thiols sont donc les suivantes :

A 1 ml d'une solution méthanolique 3.10^{-3} M de DNS, on ajoute 1 ml de thiol dans le même solvant [3] et 2 ml d'une solution aqueuse de tampon pH 10,6 constitué par du carbonate de sodium 0,1 M et du bicarbonate de sodium 0,1 M [2]. Après 30 mn de contact à température ordinaire, on extrait par 4 ml de chloroforme. La lecture de la phase organique s'effectue au maximum d'absorption, entre 350 et 360 nm, par rapport à un témoin préparé dans les mêmes conditions à partir de la solution de DNS et de la solution tampon. Les limites de concentrations dosables des différents thiols étudiés sont indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II

Thiols

Thiol	λ_{max} (nm)	$\Delta\Sigma$ (5)	Limites de dosage (M/l)
Éthanethiol	360	6 600	1.10^{-4}-5.10^{-4}
Propanethiol-1	360	5 200	1.10^{-4}-6.10^{-4}
Benzylthiol	360	7 500	1.10^{-4}-5.10^{-4}
Benzènethiol	350	7 700	1.10^{-4}-6.10^{-4}
Méthyl-4 benzènethiol	355	6 300	1.10^{-4}-6.10^{-4}

En résumé, les techniques de dosages que nous proposons pour les aminoacides et les thiols donnent d'excellents résultats aussi bien sur le plan de la linéarité que sur celui de la sensibilité et de la reproductibilité.

(*) Remise le 10 décembre 1979.

[1] P. DUBOIS, P. LEVILLAIN et C. VIEL, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 311.

[2] G. E. DELORY et E. J. KING, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 245.

[3] Solution dont la concentration est ajustée par dilution ou par ajout pour être comprise dans les limites du dosage.

[4] *Documenta Geigy*, *Tables scientifiques*, J. R. Geigy, S.A., Bâle et Paris, 6e éd., 1963, p. 320.

[5] Le coefficient d'extinction moléculaire apparent $\Delta\Sigma$ est calculé d'après la pente de la droite d'étalonnage statistique. Il ne correspond pas exactement au coefficient d'extinction moléculaire vrai car la réaction consomme du DNS dont la concentration dans le tube de dosage est inférieure à celle du témoin. Or, ce DNS présente une légère absorption aux longueurs d'onde de lecture.

P. D. et P. L. : *Faculté de Pharmacie*, B. P. 3213, 37032 *Tours Cedex*.

C. V. : *Faculté de Pharmacie de Tours*, B. P. 3213, 37032 *Tours Cedex* et *Faculté de Pharmacie*, 3, *rue J.-B. Clément*, 92290 *Châtenay-Malabry*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et cyclodéshydratation d'(hydroxy-3 propyl)-2 cyclanones*. Note (*) de **Michel Cazaux** et **Bernard de Jeso**, présentée par Henri Normant.

L'addition radicalaire de cyclanones à l'acétate d'allyle conduit aux produits d'addition Kharasch, qui sont transformés en δ-cétols, dont la cyclodéshydratation permet d'accéder à des éthers bicycliques.

Free radical addition of cyclanones upon allyl acetate yields Kharasch adducts, which are transformed in δ-ketols, cyclodehydrated into bicyclic ethers.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit l'addition radicalaire de cyclanones à des esters d'énols, et constaté que ces derniers présentaient une réactivité tout à fait intéressante d'un point de vue synthétique (rendement et pureté très satisfaisante), d'autant que les produits d'addition constituent des précurseurs utiles à la synthèse de composés bicycliques [2].

La présente Note rapporte les résultats obtenus en remplaçant les acétates d'énols par l'acétate d'allyle.

ADDITION RADICALAIRE DES CYCLANONES À L'ACÉTATE D'ALLYLE. — Le tableau donne les résultats de ces additions, effectuées dans les conditions opératoires habituelles : chauffage, pendant 6 h, à 150° d'un mélange cyclanone-acétate d'allyle-peroxyde de di-*t*-butyle (rapports molaires 10/1/0,1).

n	0	1	2
Rendement........	I *a* 35 %	I *b* 30 %	I *c* 12 %

Rendements en produit d'addition I (par rapport à l'acétate d'allyle).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la formule I, et permet d'exclure la présence de quantités décelables de l'isomère de constitution II, qui pourrait se former par fixation anti-Kharasch du radical libre α-cétocycloalkyle : on n'observe en effet pas d'adsorption vers $0{,}9.10^{-6}$, région où se manifesteraient les protons du groupe méthyle.

Fig. 1

Acétate d'(oxo-2′ cyclopentyl)-3 propyle, I *a*, $C_{10}H_{16}O_3$). $É_{0,4}$ 89°C; n_D^{20} 1,4622 (en accord avec les constantes données dans [3], où I *a* est préparé en quatre étapes avec un rendement global inférieur à 20 %).

Acétate d'(oxo-2′ cyclohexyl)-3 propyle, I *b*, $C_{11}H_{18}O_3$. $É_{0,3}$ 100°C; n_D^{20} 1,4650 (en accord avec les constantes données dans [4], où I *b* est préparé en quatre étapes avec un rendement global inférieur à 20 %).

Acétate d'(oxo-2′ cycloheptyl)-3 propyle, I *c*, $C_{12}H_{20}O_3$. $É_{0,4}$ 110°C; n_D^{20} 1,4682 (ce cétoester n'était pas connu).

SAPONIFICATION DES ACÉTATES D'(OXO-2' CYCLOALKYL)-3 propyle, I. — Traités par la potasse aqueuse (5 %) 1 h au reflux, les cétoesters I conduisent aux δ-cétols correspondants, III.

En effet, les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés III enregistrés immédiatement après distillation, indiquent la présence exclusive de la forme cétol. Cependant, le dérivé III *b* se transforme intégralement en moins de 48 h en sa forme hémiacétalique, IV *b*, comme l'avait déjà signalé Borowitz [4]. En revanche, dans le cas de III *a* et III *c*, cette conversion en hémiacétals IV *a* et IV *c* s'effectue beaucoup plus lentement et on aboutit à un mélange cétol-hémiacétal dont l'étude fera l'objet d'une prochaine publication [2].

$(CH_2)_2CH_2OH$ $(CH_2)_n$ HO $(CH_2)_n$

a : n = 0
b : n = 1
c : n = 2

III IV

Fig. 2

(Hydroxy-3' propyl)-2 cyclopentanone $C_8H_{14}O_2$, III *a*. $É_{0,4}$ 84°C; n_D^{20} 1,4759 (en accord avec les constantes déjà publiées, [3] et [5]).

(Hydroxy-3' propyl)-2 cycloheptanone, $C_{10}H_{18}O_2$, III *c*. $É_{0,1}$ 99°C, n_D^{20} 1,4915 (ce cétol ne semble pas avoir déjà été obtenu).

CYCLODÉSHYDRATATION DES δ-CÉTOLS. — Elle a été conduite en solution benzénique au reflux, en présence d'acide paratoluènesulfonique comme catalyseur. Les hémiacétals, IV *a* et IV *c*, ne sont pas isolables. On obtient directement les éthers d'énols bicycliques V *a* et V *c*, normalement attendus, avec un rendement d'environ 45 %.

Quant à l'éther d'énol, V *b*, il se forme également dans les conditions décrites à partir de l'hémiacétal IV *b*, mais beaucoup plus facilement, puisqu'on l'obtient partiellement au cours de la distillation du dérivé III *b*, si l'on n'opère pas en milieu rigoureusement neutre.

V $(CH_2)_n$

a : n = 0
b : n = 1
c : n = 2

Fig. 3

Compte tenu de la simplicité de la synthèse radicalaire des acétates de δ-cétols, on peut considérer qu'il s'agit là d'une méthode de choix pour accéder en deux étapes à ces éthers d'énols bicycliques condensés. Il faut noter que, si les deux premiers termes ($n = 0$ et $n = 1$) étaient déjà connus ([3] et [4] respectivement), le dérivé issu de la cycloheptanone, V *c*, n'avait pas encore été décrit.

Cyclopenta-(*b*)-dihydro-2.3 pyranne, V *a*, $C_8H_{12}O$. $É_{30}$ 70°C; n_D^{20} 1,4881 (en accord avec [3]).

Tétrahydro-5.6.7.8 chromanne, V *b*, $C_{10}H_{16}O$. $É_{0,9}$ 45°C, n_D^{20} 1,4964.

Cyclohepta-(*b*)-dihydro-2.3 pyranne, V *c*, $C_{10}H_{16}O$. $É_{30}$ 100°C; n_D^{20} 1,4915.

(*) Remise le 12 novembre 1979.

[1] R. LALANDE, M. CAZAUX et B. DE JESO, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 445.
[2] M. CAZAUX et B. DE JESO, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980 (à paraître).
[3] M. PROCHAZKA et J. V. CERNY, *Tetrahedron*, 16, 1961, p. 25.
[4] I. J. BOROWITZ, G. J. WILLIAMS, L. GROSS et R. RAPP, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 201.
[5] J. M. NORMANT et P. MAITTE, *Comptes rendus* 264, série C, 1967, p. 323.

Laboratoire de Chimie appliquée,
École nationale supérieure de Chimie de Bordeaux,
351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application du (dihydro-3.4 α naphtyl)-2 furanne à la synthèse de structures cycliques polycondensées.* Note (*) de **Louis Mavoungou Gomès** et **Jacques Cabares**, présentée par Henri Normant.

La cycloaddition entre le (dihydro-3.4 α naphtyl)-2 furanne et les diénophyles éthyléniques conduit aux dérivés du phénanthro (4.3-*b*) furanne. En utilisant l'α naphtyl-2 furanne et l'acétylènedicarboxylate de méthyle, on peut accéder aux structures suivantes : phénaléno (1.2-*b*) furanne, benzo (3.4-*b*) fluorène et benzo (1.9) anthrancène.

Diels-Alder reaction between 2-(3,4-dihydro-α-naphtyl) furan and ethylenic dienophiles leads to phenanthro [4,3-b] furan derivatives. Treatment of 2-(α-naphtyl) furan with methyl acetylenedicarboxylate is an efficient procedure for the synthesis of the following compounds: phenaleno [1,2-b] furan, benzo [3,4-b] fluorene and benzo (1,9) anthracene.

Dans le cadre de nos recherches en série furannique, nous avons envisagé une synthèse originale des structures cycliques polycondensées suivantes : phénaléno (1.2-*b*) furanne, phénanthro (4.3-*b*) furanne, benzo (3,4) fluorène et benzo (1.9) anthracène.

La condensation du furyl-2 lithium avec la tétralone dans l'éther donne l'alcool **1** qu'une déshydratation par l'acide *p*-toluènesulfonique transforme en (dihydro-3.4 α naphtyl)-2 furanne **2**. Par chauffage dans le toluène, le composé **2** s'additionne à l'anhydride maléique et au fumaronitrile pour conduire aux dérivés phénanthrofuranniques **3** et **4**. L'orientation de la cycloaddition rappelle le vinyl-2 furanne, en ce sens qu'il y a participation de la double liaison extranucléaire [1]. L'aromatisation de l'anhydride d'acide **4** est réalisée quantitativement par déshydrogénation au moyen du charbon palladié.

La conversion du dérivé **2** en α naphtyl-2 furanne **6** s'effectue par chauffage en présence de soufre. Une synthèse diénique avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle donne le composé **7** facilement aromatisé en diester phénol **8** par $BF_3-(C_2H_5)_2O$. Celui-ci est cyclisé par l'acide polyphosphorique à 140° en cétoacide phénol **9** que l'hydrazine transforme en diazinone **10**. Dans les mêmes conditions de cyclisation, le dérivé hydrogéné **11** obtenu en présence de charbon palladié à température et pression ambiantes, conduit à deux produits : le cétoester benzofluorénique **12** ($R=CH_3$) et le cétoacide benzanthracénique **13**. Ce résultat s'accorde avec les travaux de Baddar et coll. [2]; en effet, l'anhydride α naphtyl-3 phtalique est cyclisé par le chlorure d'aluminium en un mélange de cétoacides benzofluorénique **12** (R=H) et benzanthracénique **13**. Dans le cas du dérivé époxydique **11**, la cyclisation sur les sommets 2 et 8 du naphtalène doit s'accompagner d'une déshydratation.

La rétrosynthèse d'Alder-Rickert transforme le composé **11** en éthylène et diester furannique **14**. Le diacide **15** obtenu par saponification est cyclisé uniquement en cétoacide phénalénofurannique **16**. Par décarboxylation en présence de cuivre dans la quinoléine, on obtient la cétone **17** dont les caractéristiques spectrales rappellent l'analogue thiophénique [3].

(Hydroxy-1 tétrahydro-1.2.3.4 α naphtyl)-2 furanne **1** (80 %). — $C_{14}H_{14}O_2$. F (éther) 99°. Spectre infrarouge [4] : ν_{OH} 3 490 cm^{-1}. Spectre ^{1}H RMN [5] : $H_{2,3,4}$ 1,3 à 3 m; HO 2,68 s; H_{ar} 5,95 d, 6,25 q, 7 à 7,50 m.

(Dihydro-3.4 α naphtyl)-2 furanne **2** (90 %). — $C_{14}H_{12}O$. É$_{18}$ 174°; n_D^{21} 1,6174. Spectre RMN : CH_2CH_2 2,45 m; H_{ar} 6,4 m et 7,2 m.

Hexahydro-3 a.4.5.5 a.6.7 dicyano-4.5 phénanthro (4.3-b) furanne **3** (60 %). — $C_{18}H_{14}N_2O$. F (toluène) 204°. Spectre infrarouge : ν_{CN} 2 242 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1 672 cm^{-1}. Spectre RMN : H_{11} 8,0 m; $H_{8,9,10}$ 7,2 m; H_2 6,95 m; H_3 5,5 m; $H_{4,5}$ 3,7 m; $H_{3a,5a,6,7}$ 1,7 à 2,95 m.

Anhydride de l'hexahydro-3 a.4.5.5.a.6.7 dicarboxy-4.5 phénanthro (4.3-b) furanne **4** (95 %). — $C_{18}H_{14}O_4$. F (acétone) 232°. Spectre infrarouge : ν_{CO} 1 845 et 1 775 cm^{-1}; Spectre RMN : H_{11} 7,85 m; $H_{8,9,10}$ 7,10 m; H_2 6,75 m; H_3 5,65 m; $H_{4,5}$ 3,75 d; $H_{3a,5a,6,7}$ 1,65 à 3 m.

Li
OH
1
2
CO
O
CO
CN
CN
5
4
3
$CH_3O_2C-C\equiv C-CO_2CH_3$
CO_2CH_3
CO_2CH_3
O
6
7
CO_2CH_3
OH
CO_2CH_3
8
CO_2CH_3
CO_2CH_3
O
11
OH
O
H
10
HO
HOCO
O
9
CH_3O_2C
CO_2CH_3
14
ROCO
O
12
HOCO
O
13
HOOC
COOH
15
HOOC
O
16
O
17

Anhydride du dicarboxy-4.5 phénanthro (4.3-*b*) *furanne* **5**. — $C_{18}H_8O_4$. F (toluène) 287°. Spectre infrarouge : ν_{CO} 1 845 et 1 765 cm^{-1}.

α *naphtyl-2 furanne* **6** (85 %). — $C_{14}H_{10}O$. $É_{15}$ 178°; n_D^{21} 1,6645. Spectre RMN : H_{ar} 8,4 à 7,10 m; 6,55 d; 6,4 q.

α *naphtyl-1 dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo* (2.2.1) *heptadiène-2.5* **7** (90 %). — $C_{20}H_{16}O_5$. F (Cl_4C) 133°. Spectre infrarouge : ν_{CO} 1 725 et 1 700 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 630 cm^{-1}. Spectre RMN : $H_{5,6,ar}$ 8,15 à 7,25 m; H_4 5,80 d; CH_3 3,75 et 3,20 s.

α *naphtyl-6 hydroxy-3 phtalate de méthyle* **8** (95 %). — $C_{20}H_{16}O_5$. F (Cl_4C) 143°. Spectre infrarouge : ν_{OH} 3 500 à 3 000 cm^{-1}; ν_{CO} 1 735 et 1 680 cm^{-1}. Spectre RMN : HO 11,05 s; H_{ar} 7,95 à 6,95 m; CH_3 3,85 s et 3,30 s.

Hydroxy-9 carboxy-8 one-7 7 H-benzo (d, e) anthracène **9** (85 %). — $C_{18}H_{10}O_4$. F (CH_3CO_2H) 273°. Spectre infrarouge : ν_{OH} 3 500 à 2 200 cm^{-1}; ν_{CO} 1 692 et 1 635 cm^{-1}.

Dihydro-1.2 one-1 hydroxy-12 phénaléno (1.2.3-*d, e*) *phtalazine* **10** (80 %). — $C_{18}H_{10}N_2O_2$. F (CH_3CO_2H) 335°. Spectre infrarouge : $\nu_{NH,\,OH}$ 3 500 à 2 800 cm^{-1}; ν_{CO} 1 680 cm^{-1}.

α *naphtyl-1 dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo* (2.2.1) *heptène-2* **11** (95 %). — $C_{20}H_{18}O_5$. F (benzène) 129°. Spectre infrarouge : ν_{CO} 1 735 et 1 720 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 640 cm^{-1}. Spectre RMN : H_{ar} 8,75 à 7,35 m; H_4 5,60 d; CH_3 3,85 s et 3,25 s; $H_{5,6}$ 2,75 à 1,35 m.

Carbométhoxy-8 one-7 7 H-benzo (c) fluorène **12** (40 %). — $C_{19}H_{12}O_4$. F (Cl_4C) 168°. Spectre infrarouge : $\nu_{CO\,ester}$ 1 735 cm^{-1}; $\nu_{CO\,cétone}$ 1 710 cm^{-1}. Spectre RMN : H_{ar} 8,10 à 7 m; CH_3 3,90 s.

Carboxy-8 one-7 7 H-benzo (d, e) anthracène **13** (50 %). — $C_{18}H_{10}O_4$. F (CH_3CO_2H) 260-265°, litt. [2] 262-263°. Spectre infrarouge : ν_{OH} 3 200 à 2 500 cm^{-1}; ν_{CO} 1 735 et 1 650 cm^{-1}.

α *naphtyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne* **14** (90 %). — $C_{18}H_{14}O_5$. $É_{11}$ 246°. F 72°. Spectre infrarouge : ν_{CO} 1 710 cm^{-1}.

α *naphtyl-2 dicarboxy-3.4 furanne* **15** (95 %). — $C_{16}H_{10}O_5$. F (éthanol) 226°. Spectre infrarouge : ν_{CO} 1 705 cm^{-1}; ν_{OH} 3 200 à 2 200 cm^{-1}.

Carboxy-8 one-7 7 H-phénaléno (1.2-*b*) *furanne* **16** (70 %). — $C_{16}H_8O_4$. F (CH_3CO_2H) 318°. Spectre infrarouge : ν_{CO} 1 695 et 1 630 cm^{-1}.

One-7 7 H-phénaléno (1.2-*b*) *furanne* **17** (60 %). — $C_{15}H_8O_2$. F (éther) 136°. Spectre infrarouge : ν_{CO} 1 645 cm^{-1}. Spectre RMN : H_6 8,95 q; $H_{5,4,3,2,1}$ 8,50 à 7,85 m; H_9 7,8 d; H_8 7,25 d.

Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

(*) Remise le 7 janvier 1980.

[1] R. PAUL, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1028.

[2] F. G. BADDAR et M. GINDY, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 450.

[3] D. W. H. MCDOWELL, R. A. JOURDENAIS, R. NAYLOR et G. E. PAULOVICKS, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2683.

[4] Spectres infrarouges (pastilles de KBr) réalisés par Mlle M. H. Hidrio sur appareil « Perkin-Elmer n° 257 ».

[5] Spectres RMN ($CDCl_3$-TMS) réalisés sur appareil « Varian A. 360 ».

Laboratoire de Chimie organique,
C.E.P.M., U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques,
16 boulevard Daviers, 49000 Angers.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Un luminophore bleu pour écran renforçateur de rayons X : le bromosilicate $Ba_5SiO_4Br_6$ dopé à l'europium divalent.* Note (*) de **Alain Garcia, Claude Fouassier** et **Paul Hagenmuller,** Correspondant de l'Académie.

Des essais de luminescence sous excitation X ont été effectués sur les halogénosilicates $Ba_5SiO_4X_6$ (X = Cl, Br) dopés à l'europium divalent en vue de leur utilisation en radiographie médicale. Le composé bromé présente d'intéressantes caractéristiques : forte absorption des rayons X, intensité d'émission élevée, répartition spectrale adaptée à la sensibilité des films photographiques.

The halosilicates $Ba_5SiO_4X_6$ (X = Cl, Br) doped with divalent europium have been tested under X-ray excitation, in order to use them in medical-radiography. The bromine phase shows attractive features: a strong X-ray absorption, a high fluorescence intensity and an emission spectrum in close agreement with the spectral responses of standard blue sensitive X-ray films.

L'émission de l'europium divalent se situe généralement dans le domaine de sensibilité des films photographiques utilisés en radiographie médicale. La qualité de l'image étant liée au pouvoir absorbant du matériau fluorescent qui assure la conversion du rayonnement X en lumière, les réseaux-hôtes les plus favorables sont constitués par des composés du baryum tels que $Ba_3(PO_4)_2$, $BaSO_4$ [1] et surtout le chlorofluorure BaClF ($\lambda_{ém} = 388$ nm) dont nous avons signalé antérieurement les propriétés luminescentes [2]. L'usage de ce dernier tend à se substituer à celui du tungstate de calcium $CaWO_4$ ([3], [4]).

Nous avons décrit dans des publications précédentes les propriétés luminescentes sous excitation ultraviolette du chlorosilicate de baryum $Ba_{5(1-x)}Eu_{5x}SiO_4Cl_6$ ([5], [6]). Celui-ci présente une émission intense dont le maximum ($\lambda = 440$ nm) coïncide très sensiblement avec celui de la bande d'émission de $CaWO_4$. Il était donc intéressant, compte tenu de sa forte teneur en baryum, d'éprouver son comportement sous excitation X.

De manière à renforcer l'absorption, nous avons également entrepris de substituer le brome au chlore. Le bromosilicate $Ba_5SiO_4Br_6$ a pu être obtenu en portant à 800°C sous courant d'azote un mélange de $BaCO_3$ (Carlo Erba), $BaBr_2, 2\,H_2O$ (Prolabo) et SiO_2 (Prolabo) en nacelle en alumine. $Ba_5SiO_4Br_6$ est isotype de son homologue chloré et cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres

$$a = 9,75 \pm 0,05\ \text{Å}, \quad b = 15,22 \pm 0,05\ \text{Å}, \quad c = 12,07 \pm 0,05\ \text{Å},$$
$$\beta = 104,7 \pm 0,5°.$$

Nous avons calculé pour les phases $CaWO_4$, BaClF, $Ba_3(PO_4)_2$ et $Ba_5SiO_4X_6$ (X = Cl, Br) les coefficients d'absorption linéaires du rayonnement X μ_l à partir des coefficients d'absorption atomiques massiques μ_i : $\mu_l = \rho \Sigma \mu_i A_i / \Sigma A_i$, où ρ est la masse volumique et A_i la masse atomique [7]. Leur variation en fonction de l'énergie du rayonnement X est représentée à la figure 1. Pour les énergies utilisées en radiographie médicale, situées principalement entre 40 et 70 keV, l'absorption des halogénosilicates est très supérieure à celle de $CaWO_4$ et du même ordre de grandeur que BaClF.

Dopé à l'europium divalent $Ba_5SiO_4Br_6$ comporte une intense fluorescence bleue ($\lambda_{max} = 440$ nm). Les solutions solides $Ba_{5(1-x)}Eu_{5x}SiO_4Br_6$ peuvent être très aisément obtenues vers 800°C, sous atmosphère réductrice selon le processus réactionnel

$$(2-5x)\,BaCO_3 + 3\,BaBr_2, 2\,H_2O + 5/2\,x\,Eu_2O_3 + SiO_2 + 5/2\,x\,H_2$$
$$\rightarrow Ba_{5(1-x)}Eu_{5x}SiO_4Br_6 + (2-5x)\,CO_2^{\nearrow} + (6+5/2\,x)\,H_2O\ .$$

Les échantillons sont blancs et insensibles à l'action de l'humidité atmosphérique. On doit noter toutefois que l'élaboration d'écrans par des méthodes de sédimentation par voie aqueuse est exclue en raison d'une forte hydrolyse. L'émission la plus intense est obtenue pour $x = 0{,}02$, quel que soit le mode d'excitation, rayonnement X ou ultraviolet.

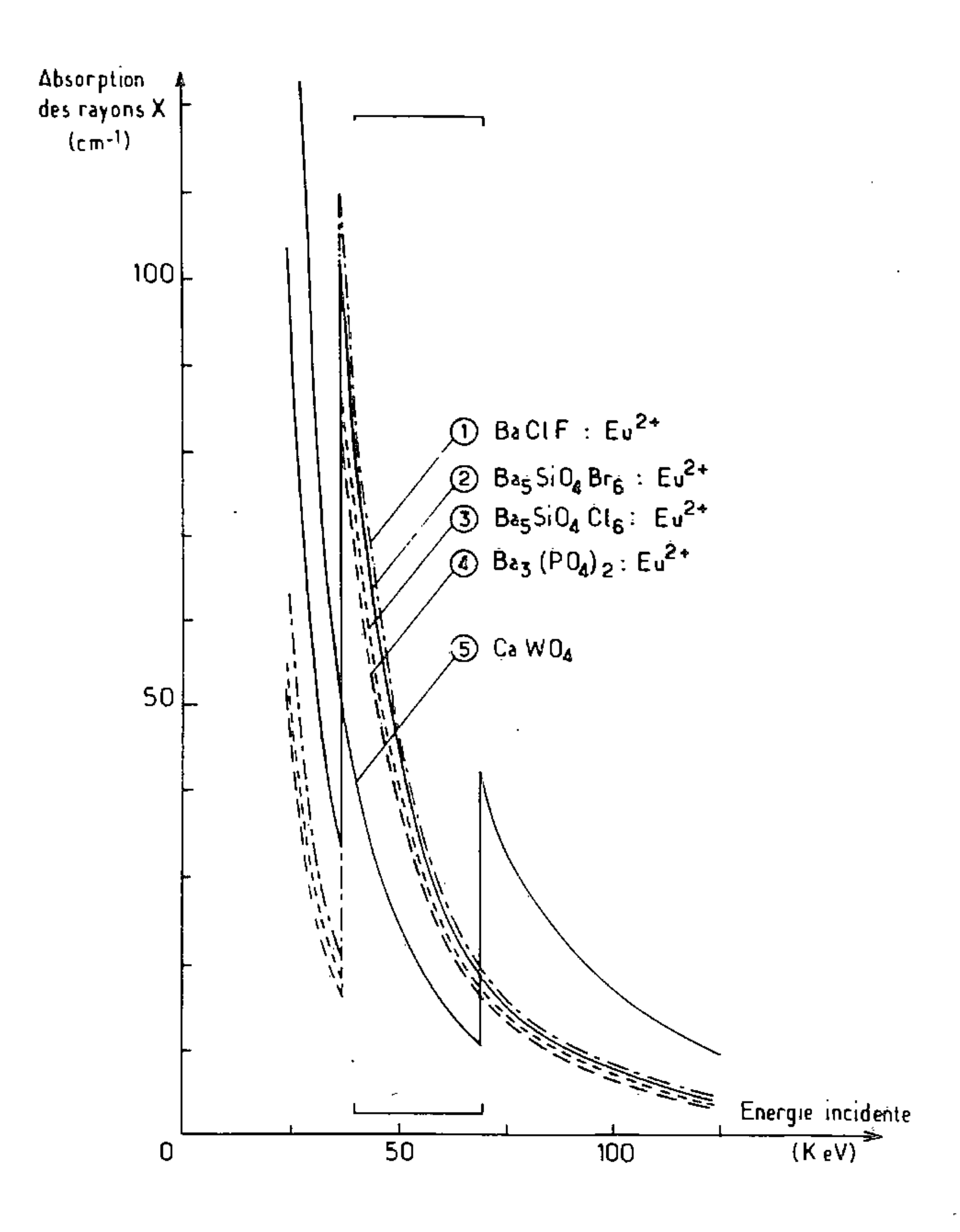


Fig. 1. — Variation de l'absorption des rayons X en fonction de leur énergie pour les luminophores $Ba_5SiO_4X_6$: Eu^{2+} (X = Cl, Br), BaClF : Eu^{2+}, $Ba_3(PO_4)_2$: Eu^{2+} et $CaWO_4$.

Les mesures sous excitation X ont été effectuées sur poudre et par réflexion. Le rayonnement X est produit par un tube d'une puissance de 2,4 kW fonctionnant sous 60 kV, pourvu d'une anticathode en or. Le rayonnement non filtré comporte un maximum d'intensité au voisinage de 35 keV. Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un photomultiplicateur « Hamamatsu » de type R406, dont la photocathode Ag-O-Cs correspond à une réponse spectrale de type S-1.

La figure 2 permet de comparer l'émission des halogénosilicates $Ba_5SiO_4X_6$ à celle d'un échantillon de tungstate $CaWO_4$. On a de plus représenté la courbe relative à un échantillon de $CaWO_4$: Pb (N.B.S. 1026) utilisé généralement comme référence et caractérisé par un rendement lumineux de 6,5 % [8]. On a également porté sur la figure la réponse spectrale d'un film standard pour rayons X [3] utilisé pour $CaWO_4$.

Alors que sous excitation ultraviolette les deux halogénosilicates ont des intensités d'émission très voisines, sous excitation X le composé bromé est très supérieur au composé chloré. Si les écarts entre les coefficients d'absorption sont susceptibles de jouer un rôle,

cette différence s'explique toutefois plutôt par un meilleur rendement lumineux du composé bromé, comme on l'a généralement observé (exception faite cependant pour BaClF et BaBrF).

L'émission du bromosilicate est nettement plus intense que celle du tungstate. Localisée dans un domaine de longueur d'onde beaucoup plus étroit, elle se situe entièrement au

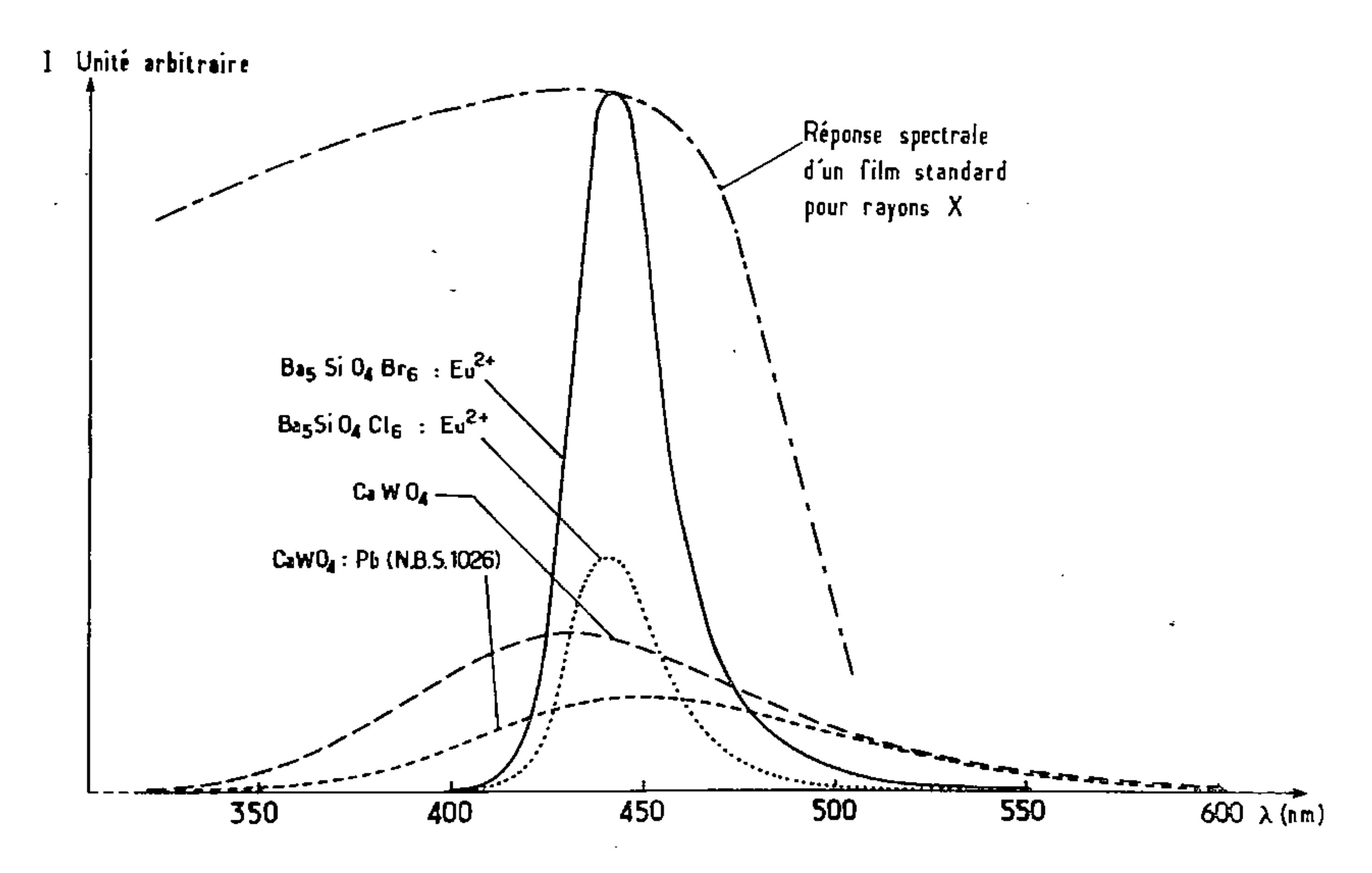


Fig. 2. — Comparaison de l'émission sous excitation X des luminophores suivants : ———, $Ba_5SiO_4Br_6$: Eu^{2+} ; . . . . . ., $Ba_5SiO_4Cl_6$: Eu^{2+} ; — — —, $CaWO_4$; - - - - - -, $CaWO_4$: Pb (N.B.S. 1026) ; - ——-, réponse spectrale d'un film standard pour rayons X.

voisinage du maximum de sensibilité du film. Une irradiation continue de 15 mn n'a pas entraîné de diminution significative de l'intensité.

En conclusion, le pouvoir absorbant de $Ba_{5(1-x)}Eu_{5x}SiO_4Br_6$, l'intensité de l'émission par rapport à celle de $CaWO_4$ et la répartition spectrale sont trois facteurs particulièrement favorables à une utilisation de ce matériau comme luminophore dans les écrans renforçateurs de rayons X.

M. P. Dougier, de la Société Rhône-Poulenc, a mis à notre disposition l'appareillage pour l'étude de la fluorescence sous excitation X.

(*) Remise le 7 janvier 1980.

[1] A. M. Gurvich, R. V. Katomina, M. G. Myagkova, I. Yu. Petrova et M. T. Tombak, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 26, 1975, p. 75.

[2] B. Tanguy, P. Merle, M. Pezat et C. Fouassier, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 831.

[3] A. L. Stevels et F. Pingault, *Philips Res. Repts.*, 30, 1975, p. 277.

[4] L. H. Brixner, J. D. Bierlein et V. Johnson, *Current Topics in Materials Science*, 4, 1979, p. 47, North-Holland Publ. Comp.

[5] A. Garcia, B. Latourrette et C. Fouassier, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1979, p. 1734.

[6] A. Garcia, C. Fouassier, B. Latourrette et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 157.

[7] G. W. Ludwig, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 1152.

[8] J. A. de Poorter et A. Bril., *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1975, p. 1086.

Laboratoire de Chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de membranes d'ultrafiltration à partir de mélanges d'acétate de cellulose et de poly (vinyl-4-pyridine)*. Note (*) de **Philippe Aptel** et **Jean-Pierre Lafaille**, transmise par Georges Champetier.

On étudie la préparation de nouvelles membranes asymétriques d'ultrafiltration obtenues à partir d'un mélange de poly (vinyl-4-pyridine) et d'acétate de cellulose. L'introduction d'une petite quantité de polybase de Lewis augmente considérablement la sélectivité de la membrane. Des ultrafiltres présentant des porosités différentes peuvent être facilement obtenus en ajustant la composition du mélange de polymères et le temps d'évaporation du collodion avant son immersion dans le bain de coagulation.

The preparation of new asymmetric ultrafiltration membranes cast from a poly (4-vinylpyridine) and cellulose acetate blend is presented. The introduction of a small quantity of the Lewis polybase increases sharply the selectivity of the membrane. Ultrafiltration membranes of various porosities and fluxes can be easily obtained by adjusting the composition of the blend and the evaporation time before the immersion in the quenching bath.

INTRODUCTION. — Les membranes asymétriques constituées à partir d'un alliage de de diacétate de cellulose et de poly (vinyl-4-pyridine) présentent de bonnes performances en osmose inverse pour le dessalement de solutions aqueuses de chlorure de sodium [1]. La présence de la polybase de Lewis permet de simplifier la méthode de préparation des membranes : la coulée du collodion et la coagulation du film sont effectuées à la température ambiante, et le traitement thermique dans l'eau chaude n'est plus nécessaire pour obtenir un taux de rejet en sel élevé. La présente étude montre qu'à partir d'alliages du même type, il est très aisé également d'obtenir des membranes destinées à l'ultrafiltration de solutions aqueuses de polymères synthétiques de faible masse moléculaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les membranes sont coulées sur une plaque de verre, à la température ambiante (20-23°C) à partir de collodions dont les compositions sont indiquées dans le tableau I. Le couteau applicateur est ajusté pour que l'épaisseur du film de collodion déposé soit de 3/10 mm. Après une période d'évaporation, la plaque de verre est immergée dans un bain d'eau à 16-18°C pendant 1 h.

Les membranes sont ensuite conservées dans l'eau distillée additionnée d'aldéhyde formique (0,5 %).

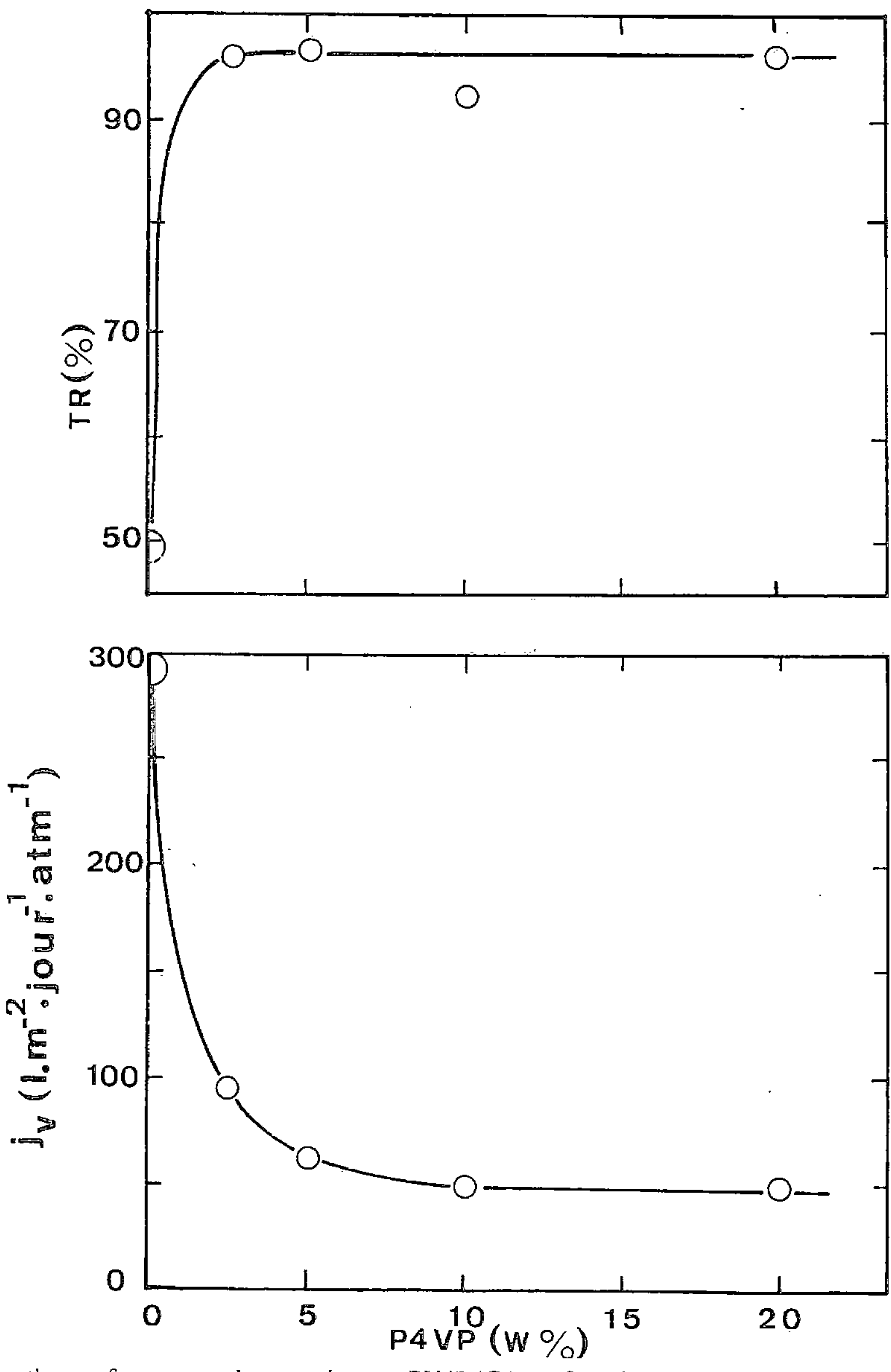
TABLEAU I

Composition des collodions

Membrane n°		Composition du collodion (% en poids)			
		PV4P ([a])	AC ([a])	Acétone	Formamide
Acétate de cellulose 398-3	3-0.....	0	16	54,5	29,5
	3-2,5...	0,4	15,6	54,5	29,5
	3- 5....	0,8	15,2	54,5	29,5
	3-10....	1,6	14,4	54,5	29,5
	3-20....	3,2	12,8	54,5	29,5
Acétate de cellulose 394-45	45-0.....	0	16	54,5	29,5
	45-2,5...	0,4	15,6	54,5	29,5
	45-5.....	0,8	15,2	54,5	29,5

([a]) PV4P : Poly (vinyl-4-pyridine) « Polysciences lot n° 21693 », $\overline{M}_W$ = 120 000; AC, Acétate de cellulose « Eastman E 398-3 ou E 394-45 ».

Les essais d'ultrafiltration sont réalisés à 22°C sous une pression de 1 atm dans une cellule à agitation magnétique (vitesse d'environ 300 tr/mn). La surface utile de la membrane est de 10,7 cm². Les solutions de polyoxyéthylène glycol (PEG 1500 « Prolabo ») à 1 %



Variation des performances des membranes PV4P/CA en fonction de la concentration en PV4P. TR, taux de rejet; J_V, flux volumique du perméat exprimé en litre par mètre carré par jour et par atmosphère.

en poids sont préparées avec de l'eau fraîchement distillée. 60 ml de solution sont introduits dans la cellule. Trois ou quatre échantillons successifs d'ultrafiltrat de 2 ml environ sont recueillis. Le taux de rejet TR est mesuré

$$\mathrm{TR}\ (\%) = \left(1 - \frac{C_0}{C_u}\right) 100,$$

C_0, concentration de la solution mère; C_u, concentration de l'ultrafiltrat. Les concentrations C_0 et C_u sont déterminées par réfractométrie différentielle (Brice-Phœnix, modèle BP-2000-V).

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Les membranes en acétate de cellulose du type « Manjikian » sont préparées à partir d'une solution d'acétone et de formamide. La PV4P, bien qu'insoluble dans chacun de ces deux solvants, se dissout dans leur mélange lorsque la concentration en formamide est comprise entre 20 et 95 % en poids. Par addition d'une solution d'acétate de cellulose à une solution de PV4P on obtient un collodion homogène. Celui-ci, après évaporation en l'absence de vapeur d'eau, donne un film transparent. La propriété de miscibilité que présentent les deux polymères en solution, et sous forme solide, permet d'envisager la préparation de membranes semi-perméables.

Nous avons choisi de modifier, par l'introduction de PV4P, une membrane d'ultrafiltration de type 403005 préparée par Kunst et Coll. [2] : tous les essais sont effectués à partir d'un collodion renfermant 16 % en poids de polymère, 54,5 % d'acétone et 29,5 % de formamide (tableau I).

Dans une première série d'essais le temps d'évaporation est fixé à 5 s. Les courbes d'évolution du flux volumique et du taux de rejet de PEG 1500 en fonction du pourcentage de PV4P (*fig.*) présentent une variation brusque aux faibles concentrations en polybase. En effet, l'introduction de 2,5 % de PV4P est suffisante pour que la sélectivité de la membrane augmente fortement (TR passe de 49 à 96 %). Ce résultat confirme les observations précédentes concernant les performances en osmose inverse des membranes de même type [1]. La présence de PV4P permet donc l'obtention d'une couche active plus dense et mieux structurée. Cet effet pourrait être lié à l'accroissement très important de la viscosité du collodion lorsqu'on y ajoute une faible quantité de PV4P [3].

L'utilisation d'un diacétate de cellulose de masse moléculaire plus élevée (394-45, M_W : 51 000) permet d'obtenir des membranes qui possèdent de meilleures propriétés mécaniques. Les effets de l'introduction de PV4P dans ce type de membranes sont semblables à ceux observés pour la série d'ultrafiltres préparés à partir de l'acétate de cellulose « 398-3 » (M_W = 24 000).

TABLEAU II

Influence de la nature de l'acétate de cellulose sur les performances de membranes PV4P/CA

	Nature de l'acétate de cellulose			
	398-3		394-45	
PV4P (% poids)	Flux ($l/j.m^2.atm$)	TR (%)	Flux ($l/j.m^2.atm$)	TR (%)
0	309	49	285	79
2,5	99	96	140	94
5	66	97	125	97

Les résultats présentés dans le tableau II indiquent d'autre part qu'à taux de rejet équivalent, le flux est nettement plus élevé à travers la membrane préparée à partir de l'acétate de cellulose de plus haute masse moléculaire.

A partir d'un collodion renfermant 5 % de PV4P, différentes membranes ont été préparées en faisant varier le temps d'évaporation de 5 à 90 s. Le tableau III regroupe les résultats obtenus.

Le taux de rejet diminue et le flux augmente lorsque la période d'évaporation augmente. Cette évolution est en accord avec les observations de Richardson et coll. [4] et de Guillotin et coll. [5] pour les membranes d'osmose inverse préparées à partir d'une solution d'acétate de cellulose dans un mélange d'acétone et de formamide.

TABLEAU III
Influence du temps d'évaporation sur les performances de membranes PV4P/CA de type 3-5

Temps d'évaporation (s)	Flux (l/j.m^2.atm)	TR (%)
2,5	60	97
5	66	97
25	150	60
40	540	30
90	860	18

CONCLUSION. — L'introduction de faibles quantités de polyvinyl-4-pyridine dans un collodion d'acétate de cellulose, permet d'obtenir des membranes dont les caractéristiques sont très différentes de celles que présentent les ultrafiltres d'acétate de cellulose pur.

En faisant varier le pourcentage en poids de la polybase de Lewis de 0 à 10 % (par rapport à la quantité totale de polymère) et le temps d'évaporation de collodion avant son immersion dans l'eau de 5 à 90 s, on obtient toute une série d'ultrafiltres dont la porosité peut être ainsi facilement ajustée à la nature du polymère que l'on cherche à retenir.

(*) Remise le 7 janvier 1980.

[1] P. APTEL et I. CABASSO, *J. Appl. Polym. Sc.* (soumis à publication).
[2] B. KUNST et B. FLOREANI, *Kolloid. Z.u.Z. Polymere*, 230, 1969, p. 341.
[3] P. APTEL, J. P. LAFAILLE et F. IVALDI (en préparation).
[4] J. L. RICHARDSON, G. SEGOVIA, W. H. BACHELE et H. A. PARKER-JONES dans *Reverse Osmosis Membrane Research*, H. K. LONSDALE et H. E. PODALL, éd., Plenum Press, 1972, p. 215.
[5] M. GUILLOTIN, C. LEMOYNE, C. NOEL et L. MONNERIE, *Desalination*, 21, 1977, p. 165.

Laboratoire de Chimie physique et Électrochimie,
L.A. n° 192, *Université Paul-Sabatier*, 118, *route de Narbonne*, 31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Comportement électrochimique d'un modèle de l'hémocyanine : le tétrafluoroborate de bis 2.6-[1-(2-imidazol-4-yléthylimino) éthyl] pyridine, cuivre (I). Effet catalytique sur la réduction de l'oxygène.* Note (*) de **Yves Le Mest, Maurice L'Her** et **Jacqueline Courtot-Coupez**, présentée par Gaston Charlot.

Le cation bis 2.6-[1-(2-imidazol-4-yléthylimino) éthyl] pyridine, cuivre (I)$^+$, (Cu (I) L$^+$), composé modèle de l'hémocyanine, a un comportement électrochimique réversible à diverses électrodes dans le diméthylsulfoxyde et le carbonate de propylène. Dans les deux solvants le cation Cu (I) L$^+$ fixe l'oxygène et la réduction électrochimique du complexe du cuivre (II) provoque la réduction catalytique de l'oxygène. Ces différents résultats ont été obtenus par voltampérométrie, polarographie et voltampérométrie cyclique.

The electrochemical behaviour of the cation bis 2,6-[1-(2-imidazol-4-ylethylimino) ethyl] pyridine-copper (I)$^+$, (LCu (I)$^+$), a model of haemocyanin, is reversible in dimethylsulfoxide and propylene carbonate at different electrodes. In both the solvents, LCu (I)$^+$ binds oxygen; the electrochemical reduction of the complex induces the catalytic reduction of oxygen. These different results were obtained by voltametry, polarography and cyclic voltametry.

Simmons et Wilson [1] ont décrit la préparation d'un composé du cuivre (I) qui fixe l'oxygène aussi bien à l'état solide qu'en solution, ce qui est un caractère original : le perchlorate de bis 2.6-[1-(2-imidazol-4-yléthylimino) éthyl] pyridine, cuivre (I), [Cu (I) $LClO_4$]. Le coordinat qui comporte deux groupes imidazole est obtenu par condensation de deux molécules d'histamine sur une molécule de diacétylpyridine dans le méthanol. Le complexe du cuivre (I) ainsi obtenu est un bon modèle des hémocyanines, transporteurs de l'oxygène dans certains organismes vivants. Nous avons entrepris d'étudier les propriétés électrochimiques de ce complexe et les modifications de son comportement aux électrodes lors de la fixation de l'oxygène.

Pour des raisons de sécurité nous avons synthétisé les tétrafluoroborates de LCu (I)$^+$ et LCu (II)$^{2+}$, selon la méthode déjà décrite pour les perchlorates. Toutes les manipulations des composés de Cu (I) ont été faites soit à la rampe à vide-azote, soit en enceinte à atmosphère d'azote exempte de vapeur d'eau et d'oxygène. Nous avons vérifié par spectrophotométrie l'identité des produits obtenus et de ceux décrits dans la littérature.

L'étude électrochimique a été faite dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le carbonate de propylène (CP). On peut penser que le pouvoir coordinant du solvant influera sur la stabilité de ce complexe et donc sur son comportement électrochimique; Simmons et Wilson signalent d'ailleurs que la vitesse de fixation de l'oxygène dépend légèrement du solvant. Dans ce travail nous avons utilisé, à la température ordinaire, diverses techniques électrochimiques : voltampérométrie (électrodes tournantes de platine et de carbone vitreux), polarographie (électrode de mercure), voltammétrie cyclique, coulométrie, chronoampérométrie. L'électrolyte support est soit un hexafluorophosphate, soit un perchlorate d'ammonium quaternaire (0,1 M). Dans le CP l'électrode de référence utilisée est la demi-pile Ag/Ag^+ 10^{-2} M, Et_4NClO_4 0,1 M; dans le DMSO, les mesures ont été faites par rapport à l'électrode saturée au calomel, aqueuse (ECS).

COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE SOUS AZOTE. — Les comportements sont en tous points identiques dans le CP et le DMSO, aux trois électrodes considérées. A titre d'exemple la courbe 1 de la figure 1 représente le voltampérogramme d'une solution de LCu (II) $(BF_4)_2$ à une électrode tournante de carbone vitreux, dans le CP. Le potentiel de demi-vague de réduction du cuivre (II) est voisin de $-1,04$ V. Par électrolyse à $-1,3$ V nous l'avons réduit à l'état de cuivre (I) : la courbe 2 est le voltampérogramme

à la demi-électrolyse, la courbe 3 après électrolyse totale. Les mesures coulométriques montrent qu'un seul électron est échangé par cuivre. Le couple redox est réversible car une oxydation à $-0,7$ V permet de revenir à l'état d'origine. Le voltampérogramme d'une solution de LCu (I) BF_4 synthétisé est tout à fait semblable à la courbe 3 de la figure 1. La voltampérométrie cyclique du couple Cu (II)/Cu (I) du complexe est représentée sur la figure 2, courbe 1. Nous avons vérifié que jusqu'à une vitesse de balayage de $0,2$ V.s^{-1} l'échange d'électrons est réversible.

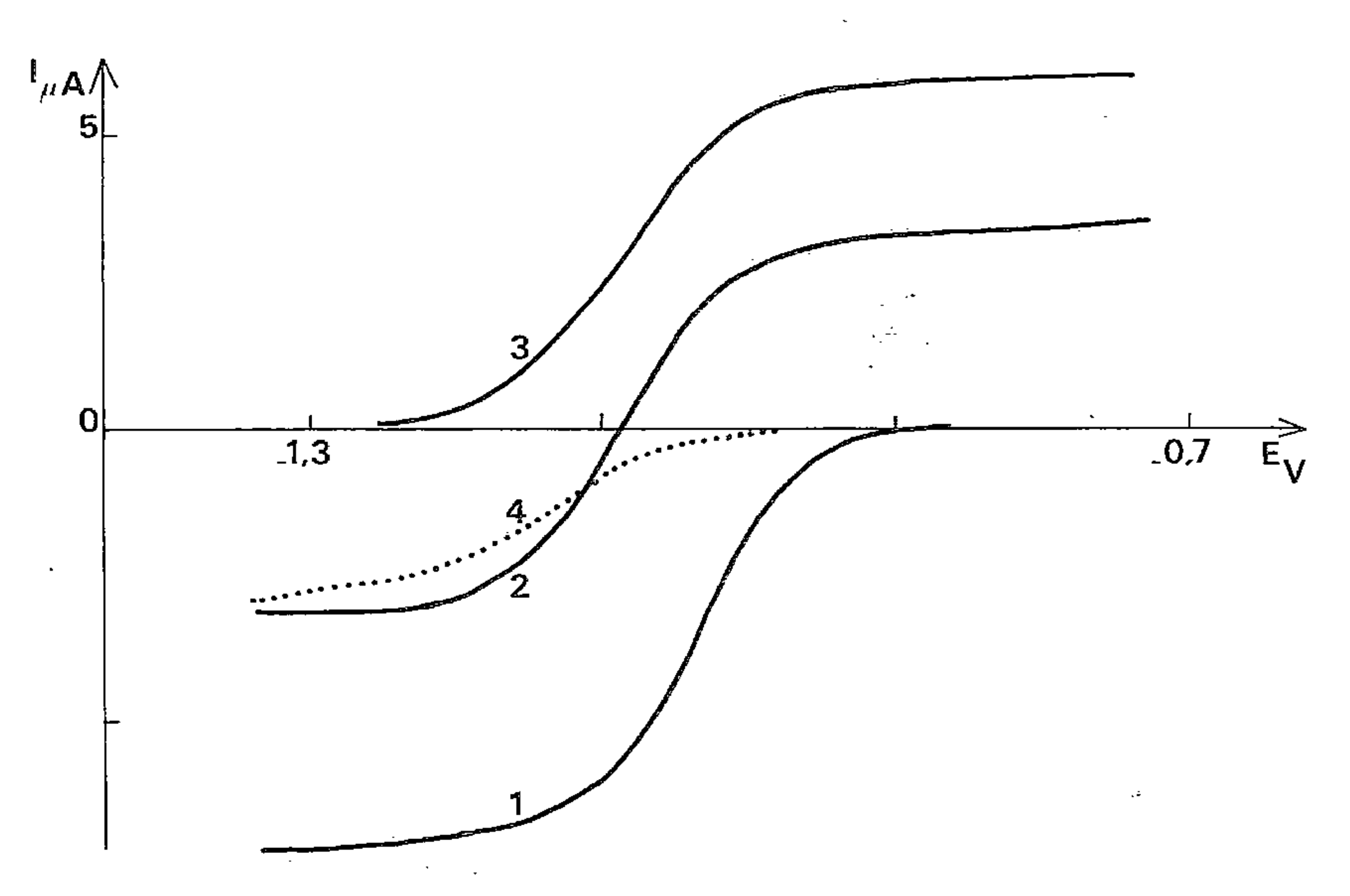


Fig. 1. — Voltampérométrie dans CP-Bu_4NPF_6 0,1 M, à une électrode tournante de carbone vitreux (1 500 tr. mn^{-1}). Réf. : Ag/Ag^+ 0,01 M, Et_4NClO_4 0,1 M. Courbe 1 : LCu (II) $(BF_4)_2$ $1,5.10^{-3}$M. Courbe 2 : après électrolyse à 50 % à $-1,3$ V. Courbe 3 : après électrolyse totale à $-1,3$ V. Courbe 4 : après barbotage d'air dans la solution 3.

Les potentiels normaux apparents du système LCu $(II)^{2+}$/LCu $(I)^+$ ont été déterminés par voltampérométrie cyclique ou par mesure du potentiel à courant nul d'une électrode plongeant dans une solution où le rapport Cu (II)/Cu (I) est modifié par électrolyse (la loi de Nernst est suivie). Il y a un très bon accord entre les résultats obtenus par ces différentes techniques. Afin de mettre en évidence un éventuel effet de solvant sur le potentiel normal apparent du couple, ces grandeurs ont été rapportées à la valeur du potentiel normal apparent du couple ferrocène/ferricinium supposée invariante dans les deux milieux :

DMSO :

$$E'^0\,(\text{ECS}) = -(0,276 \pm 0,005)\,\text{V}, \qquad E'^0\,(\text{Fc}) = -0,73\,\text{V};$$

CP :

$$E'^0\,(\text{Ag}) = -(1,067 \pm 0,005)\,\text{V}, \qquad E'^0\,(\text{Fc}) = -0,74\,\text{V}.$$

L'effet du solvant sur les propriétés redox du complexe est donc faible. Si l'on tient compte du fait que le potentiel normal du ferrocène par rapport à l'électrode normale à hydrogène dans l'eau est de 0,39 V, le potentiel normal apparent du système Cu (II)/Cu (I) du complexe est de $-0,34$ V/ENH.

COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE. — La fixation de l'oxygène sur le complexe de Cu (I) est réversible [1]. Le produit en est une entité contenant une molécule d'oxygène pour deux centres métalliques. Il est admis qu'il y a modification de la répartition des charges dans le complexe qui peut être considéré comme étant de la forme : $[LCu(II)\text{-}O_2^{2-}\text{-}LCu(II)]^{2+}$. Simmons et Wilson n'écartent cependant pas la possibilité du passage par le stade $[LCu(II)\text{-}O_2^-]^+$.

La courbe 4 de la figure 1 représente le voltampérogramme de la réduction dans le CP d'une solution de $LCu(I)^+$ obtenue par électrolyse (courbe 3) et dans laquelle on a fait barboter suffisamment d'air pour faire disparaître la vague d'oxydation du cuivre (I);

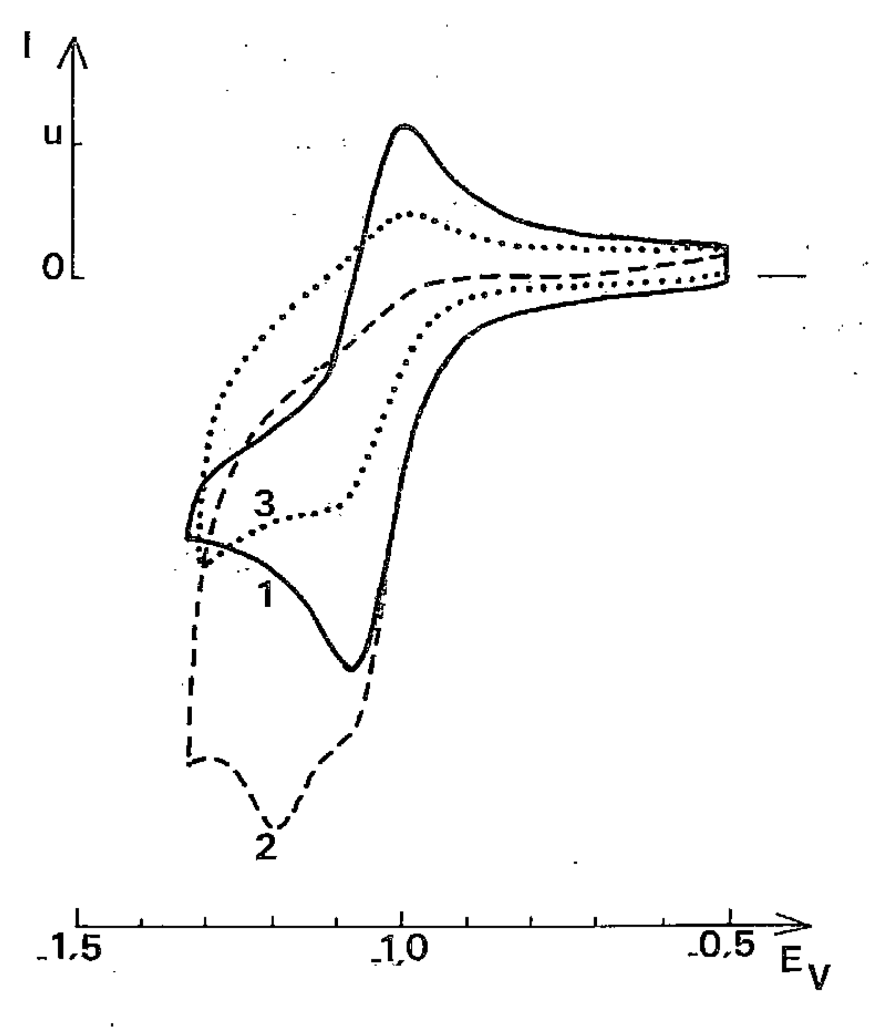


Fig. 2. — Voltampérométrie cyclique dans CP-Bu_4NPF_6 0,1 M à une électrode de carbone vitreux. Réf. : Ag/Ag^+ 0,01 M, Et_4NClO_4 0,1 M. Courbe 1 : LCu (II) $(BF_4)_2$ 2.10^{-3}M, sous azote, $v = 10$ mV.s^{-1}, $u = 20$ µA. Courbe 2 : LCu (II) $(BF_4)_2$ 2.10^{-3}M, sous oxygène (1 atm), $v = 10$ mV.s^{-1}, $u = 20$ µA. Courbe 3 : LCu (II) $(BF_4)_2$ 2.10^{-3}M, sous oxygène (1 atm), $v = 100$ mV.s^{-1}, $u = 100$ µA.

la solution est passée du rouge vineux au brun-vert. On constate que la hauteur de la vague 4 est sensiblement la moitié de celles correspondant à l'oxydation de Cu (I) ou à la réduction de Cu (II); ceci a également été vérifié par polarographie. Cette vague correspondrait donc, pour un échange monoélectronique, à la réduction d'une espèce dont le coefficient de diffusion serait pratiquement la moitié de celui de $\overset{n+}{LCu}$ (*n*). Un barbotage prolongé d'azote dans la cellule permet de faire réapparaître le complexe $LCu(I)^+$ en solution. La réduction électrochimique du complexe de l'oxygène semble être moins réversible; son potentiel de demi-vague est plus négatif que celui de $Cu(II)L^{2+}$ d'environ 0,1 V. Le comportement est identique dans le DMSO. La réaction de l'oxygène sur Cu (I) produit par électrolyse est également mise en évidence par la voltampérométrie cyclique des solutions de $Cu(II)L^{2+}$ en présence de O_2. La courbe 2 de la figure 2 a été enregistrée à une vitesse de balayage de 0,01 V.s^{-1}, la solution dans le CP étant saturée d'oxygène à la pression atmosphérique. Les modifications n'apparaissent que lorsqu'une quantité notable de Cu (II) a été réduite à l'électrode; on distingue encore le pic de réduction de Cu (II). Il apparaît un nouveau pic de réduction à un potentiel

plus négatif de 0,1 V; au retour, il n'y a plus de pic de réoxydation de Cu (I) en Cu (II). Lorsque la vitesse de balayage est plus rapide (0,1 $V.s^{-1}$) on ne distingue pas le second pic de réduction; par contre il reste du Cu (I) au niveau de l'électrode (courbe 3). Sous pression plus faible d'oxygène (solution saturée d'air) l'accroissement du courant de réduction est inférieur à ce que l'on obtient en présence d'oxygène pur. Aux vitesses de balayage supérieures à 0,2 $V.s^{-1}$ la modification du voltampérogramme sous oxygène est à peine sensible.

La forme réduite de $LCu(II)^{2+}$ réagit donc à l'électrode, lentement, sur l'oxygène dissous. Le produit obtenu, vraisemblablement $[LCu(II)\text{-}O_2^{2-}\text{-}Cu(II)L]^{2+}$, est lui-même réduit à un potentiel à peine plus négatif que $LCu(II)^{2+}$, sans qu'il y ait apparition de $LCu(I)^{+}$: ceci pourrait être dû à une réduction plus difficile de $LCu(II)^{2+}$ engagé dans un complexe avec l'ion O_2^{2-}. La chronoampérométrie à double saut de potentiel nous a permis de montrer qu'il y a effectivement réduction catalytique de l'oxygène.

Il est donc possible de conclure à une réduction de l'oxygène catalysée par le complexe $LCu(II)^{2+}$ à des potentiels voisins de $-0,4$ V dans le DMSO et $-1,1$ V dans le CP alors que l'oxygène est réduit respectivement vers $-0,7$ et $-1,4$ V dans ces solvants. L'effet catalytique obtenu n'est pas très important; par ailleurs la vitesse de la réaction catalytique est vraisemblablement faible.

Nous comptons poursuivre ce travail en étudiant l'effet du milieu (nature du solvant, présence de donneurs de proton) sur la catalyse de la réduction de l'oxygène par ce complexe en tentant d'élucider le mécanisme réactionnel.

(*) Remise le 14 janvier 1980.

[1] M. G. SIMMONS et L. J. WILSON, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1978, p. 634.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.R.A. C.N.R.S. 677, *Département de Chimie,*
Université de Bretagne occidentale,
29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Les « Bleus de Platine » : quelques remarques sur la nature des complexes formés à partir de l'acide oxamique.* Note (*) de **Philippe Arrizabalaga, Paule Castan** et **Jean-Pierre Laurent,** présentée par Fernand Gallais.

L'acide oxamique (HOOC-$CONH_2$) réagit avec K_2PtCl_4 ou avec $K_2Pt(NO_2)_4$ pour donner des complexes qui, entre autres particularités, sont bleus et paramagnétiques. Les résultats d'une étude comparative de ces composés (données analytiques, spectroscopiques et magnétiques) sont examinés en relation avec la nature probable de ces « Bleus de Platine ».

The reaction between oxamic acid (HOOC-$CONH_2$) and K_2PtCl_4 or $K_2Pt(NO_2)_4$ may lead to complexes which exhibit peculiar features (blue colour, paramagnetism,...). The results of a comparative study (analytical data, spectroscopic and magnetic properties) are discussed in terms of an approach to the nature of these "Platinum Blues".

L'intérêt porté aux complexes dits « Bleus de platine » n'est pas récent puisque, comme nous l'avons déjà signalé ([1], [2]), un article dont le titre « Platinblau » met en évidence l'importance et le caractère exceptionnel de cette coloration paraît en 1908 [3]. Depuis cette date, les problèmes structuraux posés par ces complexes et l'activité anticancéreuse manifestée par certains d'entre eux ont accru considérablement le nombre des travaux qui leur sont consacrés ([4] à [7]).

Parmi les problèmes structuraux, nous en retiendrons deux liés respectivement au mode de coordination des coordinats (coordinats à fonction amide) et à l'état d'oxydation du platine. Ce dernier point est délicat à aborder car sa résolution passe par la détermination de l'état d'oxydation des coordinats et de la stœchiométrie des espèces considérées. Nous nous proposons de rapporter ici un certain nombre d'observations en rapport avec ces deux problèmes et effectuées à propos d'espèces bleues obtenues à partir de l'acide oxamique HOOC-$CONH_2$. En lui-même, ce coordinat présente deux centres d'intérêt; l'un de nature purement chimique concerne les multiples possibilités de coordination offertes par une molécule simple et l'autre se rapporte à ses propriétés antitumorales ([8], [9], [10]).

Un complexe bleu (A) a été obtenu et partiellement décrit par Burness [11]. Il résulterait de la réaction de l'acide oxamique avec K_2PtCl_4. En reprenant la procédure décrite par cet auteur, nous sommes parvenus à une espèce (B) dont les caractéristiques sont très différentes de celles qui sont attribuées au composé (A). Pour étendre cette comparaison nous envisagerons également un complexe (C) préparé à partir de $K_2Pt(NO_2)_4$ [2] et qui appartient aussi au groupe des complexes bleus.

D'un point de vue analytique, il est généralement nécessaire de formuler les espèces bleues comme des composés polynucléaires. C'est ainsi que Burness propose, pour le composé (A), la formule $K_4[Pt_6Cl_6L_3(OH)_6]$, H_2O et que nous avons nous-mêmes représenté le composé (C) par la formule $K_7[Pt_4L_5(OH)_4(NO_2)_4]$. Au contraire, pour ce qui est du complexe (B), les résultats analytiques conduisent à une formulation plus simple, K_2PtLCl_3. On obtient en effet des teneurs égales à

5,1 (C); 3,0 (N); 16,7 (K); 41,7 (Pt) et 22,8 % (Cl),

qui se comparent favorablement aux valeurs théoriques correspondant à la formule proposée, soit

5,1 (C); 2,8 (N); 16,7 (K); 41,1 (Pt) et 22,7 % (Cl).

Les données analytiques relatives à des échantillons provenant de différentes préparations sont très homogènes, sauf en ce qui concerne la teneur en hydrogène qui présente des fluctuations pouvant atteindre 10 %. Quoi qu'il en soit, ces résultats analytiques font apparaître une distinction importante entre les stœchiométries des trois complexes. En effet, si dans (A) chaque platine est associé à 0,5 coordinat L, ce nombre passe à 1 dans (B) et à 1,25 dans (C). Dans les formulations retenues, nous avons désigné le coordinat acide oxamique par L sans préciser son état; or il peut réagir soit sous forme neutre (L^0), soit sous forme déprotonée une fois, sur l'azote ou le carbone, (L^-) ou deux fois (L^{2-}). C'est ainsi que, selon Burness, on aurait pour (A) :

$$K_4\,[Pt_6Cl_6\,(L^{2-})\,(L^-)_2\,(OH)_6],\,H_2O,$$

ce qui donnerait au platine un état d'oxydation formel de 2. Dans le cas de (B), deux possibilités doivent être considérées. Suivant que le coordinat se présente sous la forme (L^-) ou sous la forme (L^{2-}), l'état d'oxydation du platine est de 2 ou de 3. L'analyse chimique, compte tenu en particulier des fluctuations observées sur la teneur en hydrogène, ne permet pas de choisir entre ces deux situations mais, comme nous le verrons plus loin, l'étude physico-chimique fournit des éléments de réponse. Pour l'espèce (C) enfin, la formule la plus susceptible de rendre compte de l'ensemble des résultats obtenus (2) semble être

$$K_7\,[Pt_4\,(L^{2-})_3\,(L^-)_2\,(OH)_4\,(NO_2)_4],$$

qui donne au platine un état d'oxydation égal à 2,25. De ces résultats, le plus surprenant est celui rapporté par Burness. En effet, un état d'oxydation formellement égal à 2 est difficilement concevable pour un édifice qui donne un signal RPE. Dans les deux autres cas, les états d'oxydation compris entre 2 et 3 pourraient être expliqués par l'hypothèse de complexes à valence mixte faisant intervenir Pt (II) et Pt (IV) mais, en fait, nous allons voir que cette hypothèse n'est pas entièrement satisfaisante.

Les spectres infrarouges des espèces (B) et (C) observées à l'état solide présentent de nombreuses ressemblances. Par rapport au coordinat L libre, la complexation se traduit par des modifications importantes des vibrateurs associés à la fonction amide. Les vibrations de valence ν_{NH_2}, observées à 3 350 et 3 230 cm^{-1} dans le coordinat isolé, donnent une absorption unique à 3 380 (B) et 3 390 cm^{-1} (C). De la même façon, les autres absorptions du groupement NH_2 (1 590, 1 085, 812 et 745 cm^{-1}) sont remplacées par un nouveau jeu de bandes situées à 1 680-1 670, 780 et 710 cm^{-1} pour (B) et à 1 675, 790 et 735 cm^{-1} pour (C), ce qui confirme la déprotonation de la fonction amide. La vibration amide I (essentiellement $\nu_{C=O}$) n'est pratiquement pas perturbée. Cet ensemble de résultats nous amène à penser que pour les composés (B) et (C) les deux sites de coordination (azote et oxygène) de la fonction amide interviennent comme nous l'avons déjà exposé [1].

Une distinction s'établit entre (B) et (C) au niveau du comportement de la fonction acide. Dans le spectre de (B), on note la présence de bandes caractéristiques de l'ion carboxylate à 1 635 et 1 315 cm^{-1} et l'absence de bande attribuable à la fonction acide non ionisée. Au contraire, ces deux types de bandes se manifestent dans le spectre de (C), justifiant la formulation proposée qui fait intervenir le coordinat à la fois sous les formes (L^-) (HOOC-CONH$^-$) et (L^{2-}) ($^-$OOC-CONH$^-$). Pour ce qui est de (B), les résultats de la spectroscopie infrarouge conduisent à admettre que le coordinat intervient uniquement sous la forme (L^{2-}) et que, de ce fait, le platine y présente un état d'oxydation égal à 3.

Ces états d'oxydation [3 pour (B) et 2,5 pour (C)] ne nous paraissent pas justiciables de l'hypothèse classique de complexes à valence mixte Pt (II), Pt (IV) [12]. En effet, de tels complexes perdent leur identité et, en particulier, leur coloration, en solution où ils se comportent comme un mélange de complexes du platine (II) et du platine (IV) [13]. Les complexes (B) et (C) conservent au contraire leur coloration bleue en solution ainsi que leur paramagnétisme. En spectroscopie RPE, on observe en effet des signaux aussi bien pour des solutions aqueuses que pour des échantillons solides. Ces spectres présentent des raies d'absorption larges. Dans un cas cependant [complexe (C) examiné à 100 K à l'état solide], le spectre obtenu présente une résolution suffisante pour qu'on puisse lui attribuer une symétrie axiale et évaluer les valeurs de $g_{//}$ et $g_{\perp}$, soit respectivement 2,0 et 2,5. Ces valeurs qui indiquent l'intervention d'un fort couplage spin-orbite caractéristique des ions de transition sont, par ailleurs, cohérentes avec celles que Amano et Fujiwara [14] attribuent sans ambiguïté à des centres platine (III). Dans ces conditions, le complexe (C) devrait être considéré comme un complexe à valence mixte d'un type particulier, faisant intervenir dans sa structure un platine (III) pour trois platine (II) et qui, contrairement aux complexes mixtes Pt (II), Pt (IV) connus, conserverait son identité en solution.

(*) Remise le 14 janvier 1980.

[1] J.-P. Laurent, P. Lepage et F. Gallais, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 1543.
[2] P. Arrizabalaga, P. Castan et J.-P. Laurent, *Trans. Metal. Chem.* (sous presse).
[3] K. A. Hofmann et G. Bugge, *Chem. Ber.*, 41, n° 312, p. 1908.
[4] B. Rosenberg, L. Vancamp et M. Krigast, *Nature*, 205, 1965, p. 698.
[5] B. Lippert, *J. Clin. Hemat. Oncol.*, 7, 1977, p. 26.
[6] J. P. Davidson, P. J. Faber, R. G. Fischer Jr, S. Mansy, H. J. Peresie, B. Rosenberg et L. Vancamp, *Cancer Chemother. Rep.*, 59, 1975, 287.
[7] R. D. Gillard et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2835.
[8] P. B. Baker et W. W. Lecote, *J. Med. Pharm. Chem.*, 1969, p. 633.
[9] D. T. Plumer et J. H. Wilkinson, *Biochem. J.*, 81, 1961, p. 88.
[10] B. Rosenberg et L. Vancamp, *Cancer Res.*, 30, 1970, p. 1799.
[11] J. H. Burness, M. J. Bandurski, M. J. Passman et B. Rosenberg, *J. Clin. Hemat. Oncol.*, 7, 1977, p. 547.
[12] J. K. Barton et S. J. Lippard, *Ann. New York Acad. Sc.*, 1978, p. 686.
[13] A. J. Cohen et N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1955.
[14] C. Amano et S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 50, 1977, p. 1437.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,
associé à l'Université Paul-Sabatier, 205, *route de Narbonne,* 31400 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets structuraux sur l'hémiacétalisation d'(hydroxyalkyl)-2 cyclanones* Note (*) de **Michel Cazaux** et **Bernard de Jeso,** présentée par Henri Normant.

L'étude RMN de la tautomérie cycle-chaîne de γ- et δ-cétols permet de montrer l'influence essentielle de deux facteurs : la taille du cycle de la cyclanone, et la taille du cycle formé lors de la réaction.

RMN study of ring-chain tautomerism in γ- and δ-ketols shows the fundamental influence of two structural parameters: ring size of the cyclanone, and size of the ring formed by the reaction.

La mise en évidence de la tautomérie chaîne-cycle des γ et δ-cétols a fait l'objet de nombreuses études ([1] [2]). L'intervention d'un tel mécanisme dans le cas des ω-hydroxyalkyl-cétones a été plus particulièrement envisagée par Edward [3]; puis Cottier et Descottes [4] ont étendu ces résultats à des hémiacétals cycliques présentant jusqu'à 16 chaînons.

Nous avons récemment [5] proposé une nouvelle méthode de synthèse d'hydroxyalkyl-2 cyclanones et constaté que certains des cétols issus des produits d'addition évoluaient au cours du temps. L'étude des spectres infrarouges et RMN a montré qu'il s'établissait un équilibre tautomère chaîne-cycle avec tous ces γ- et δ-cétols.

ÉTUDE RMN DE L'ÉQUILIBRE CÉTOL-HÉMIACÉTAL. — Des essais préliminaires ont révélé la faible influence de la concentration, ainsi que la grande importance de la température, sur la position de cet équilibre. Nous avons tout d'abord étudié les spectres de RMN en solution dans le sulfure de carbone à 38°C, au bout du temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre.

I ⇌ II

III ⇌ IV

V ⇌ VI

Fig. 1

Le dosage du cétol et de l'hémiacétal a été effectué par intégration des massifs des protons H_α — les plus blindés — et $H_{\alpha'}$ qui sont suffisamment distincts. Les pourcentages d'hémiacétal sont indiqués dans le tableau.

Nous constatons que tous les cétols sont en équilibre tautomère avec les hémiacétals correspondants et que trois facteurs semblent influencer la position de cet équilibre :

— la taille du cycle carboné : le système cyclopentanique favorise le maintien de la structure monocyclique, tandis que son homologue à six chaînons conduit plus facilement à l'hémiacétal;

— la classe de l'alcool : la structure ouverte est plus favorisée avec un cétol primaire qu'avec un cétol secondaire;

— le nombre de chaînons de l'hétérocycle : un système tétrahydrofurannique se forme plus difficilement que son homologue tétrahydropyrannique.

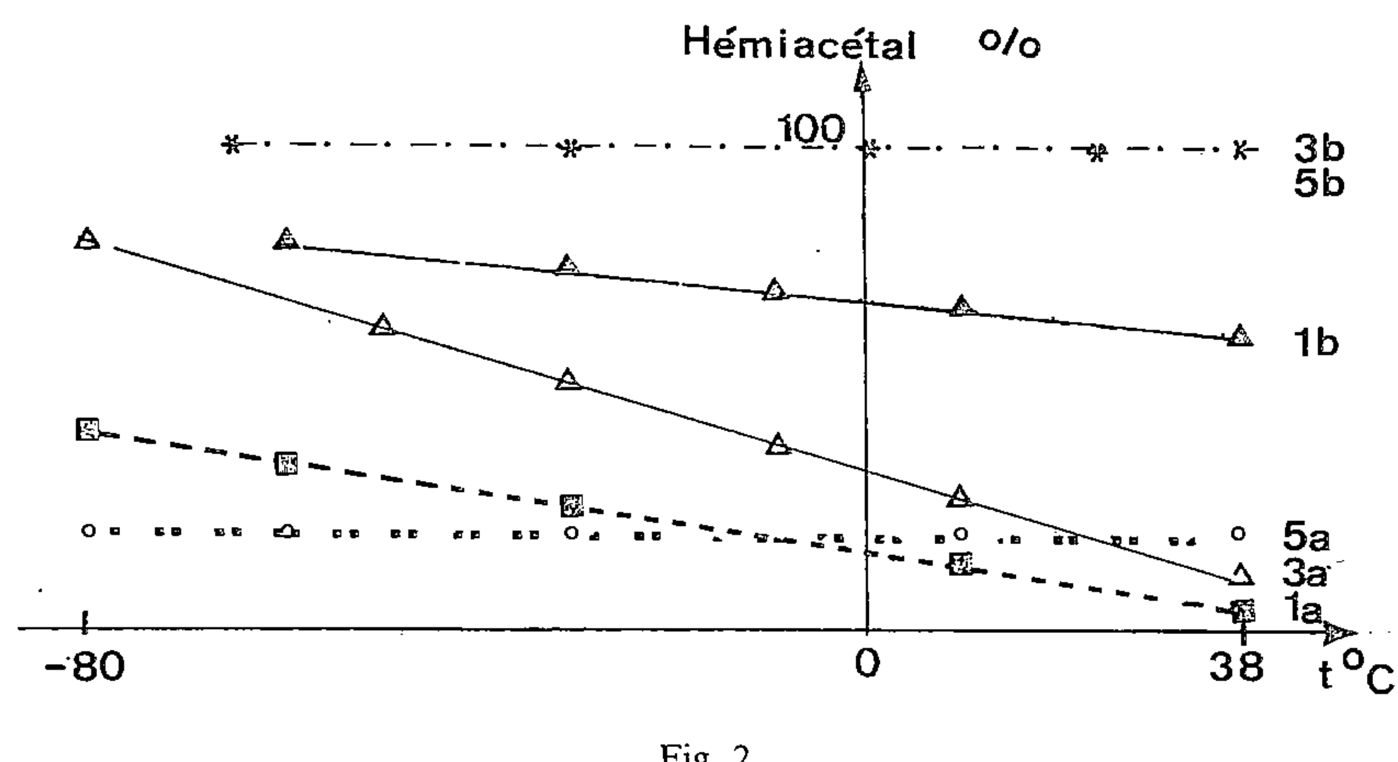


Fig. 2

Étude de l'influence de la température. — Comme nous l'avons déjà indiqué, la température influe notablement sur la position de l'équilibre. Nous avons étudié le comportement des cétols à basse température en utilisant comme solvant le sulfure de carbone qui permet d'opérer à −100°C. Les proportions des constituants ont été déterminées par intégration des signaux correspondant aux protons de l'hydroxyle. On observe deux modifications importantes du spectre, qui permettent le dosage.

Cétol	$n=0$	$n=1$
I........................	II *a* 5 %	II *b* 60 %
III......................	IV *a* 10 %	IV *b* 100 %
V.......................	VI *a* 20 %	VI *b* 100 %

Le proton de l'hydroxyle donne un doublet (ou un triplet) dans le cas d'un cétol secondaire (ou primaire) et un singulet dans tous les hémiacétals où l'hydroxyle est tertiaire. Les signaux correspondants apparaissent à des champs différents, le proton de l'hydroxyle tertiaire étant le plus déblindé. La figure 2 montre la variation du pourcentage en hémiacétals en fonction de la température.

Nous constatons que les dérivés de la cyclohexanone, pour lesquels le pourcentage de forme cyclique est important à 38°C, sont peu sensibles à la variation de température, contrairement à ceux de la cyclopentanone. Ceci est l'indice, dans ce dernier cas, d'une variation d'enthalpie particulièrement élevée lors de la cyclisation, vraisemblablement liée à l'apparition de fortes contraintes stériques lors de la réaction.

En conclusion, cette étude montre que :

— pour une même chaîne hydroxylée, la taille du cycle comportant le carbonyle oriente l'équilibre de façon décisive;

— quelle que soit la taille de la cyclanone, un cycle oxygéné à cinq chaînons se formera plus difficilement que son homologue à six chaînons, en raison des tensions qui apparaissent lors de la cyclisation.

(*) Remise le 12 novembre 1979.

[1] P. JONES, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 461.
[2] R. ESCALE et P. VERDUCCI, *Bull. Soc. chim.* Fr., 1974, p. 1203.
[3] J. E. WHITING et J. T. EDWARD, *Canad. J. Chem.*, 49, (22), 1971, p. 3879.
[4] L. COTTIER et G. DESCOTTES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4557.
[5] R. LALANDE, M. CAZAUX et B. DE JESO, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 445.

Laboratoire de Chimie appliquée,
École nationale supérieure de Chimie de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthyl-alkyl-bromophosphates, nouveaux réactifs de phosphorylation.* Note (*) de **Nguyen Thanh Thuong, Christine Tran, Ulysse Asseline** et **Pierre Chabrier,** présentée par Henri Normant.

Les auteurs décrivent une synthèse simple de méthyl-alkyle et méthyl-aryl-bromophosphates. Ces composés possédant à la fois un groupement ester méthylique facile à éliminer par les bases molles et une liaison P—Br très réactive sont d'excellents intermédiaires de synthèse.

The authors describe a simple synthesis of methyl-alkyl and methylaryl-phosphorobromidates. These compounds have a methyl group which is easily eliminated by soft bases and a P—Br bond which is very reactive. For that reason, they are good intermediates for the synthesis.

Nous avons montré [1] que les composés trisubstitués des acides dérivés du phosphore tétracoordiné possédant une fonction ester méthylique **1**, peuvent être sélectivement déméthylés par les réactifs nucléophiles tels que la triméthylamine (TMA) pour conduire avec d'excellents rendements aux dérivés disubstitués **2** :

$$\underset{\mathbf{1}}{\text{A(RO)P(=O)OMe}} + \text{Me}_3\text{N} \longrightarrow \underset{\mathbf{2}}{\text{A(RO)P(=O)O}^{\ominus}\ \overset{\oplus}{\text{N}}\text{Me}_4}$$

En général, la préparation des esters dissymétriques **1** est laborieuse. Nous décrivons dans cette Note une synthèse simple d'une nouvelle classe de réactifs de phosphorylation **4** qui possèdent à la fois un groupement méthoxy et une liaison P—Br très réactive.

A notre connaissance, parmi les composés répondant à la structure générale **4**, seul le méthyl-phényl-bromophosphate a été synthétisé avec un rendement de 8,6 % [2]. Les bromophosphates **4** peuvent être facilement préparés et avec de bons rendements selon le schéma suivant :

$$2\ (\text{MeO})_3\text{P} + \text{PCl}_3 \xrightarrow{\text{HMPT}} 3\ (\text{MeO})_2\text{PCl}$$

$$(\text{MeO})_2\text{PCl} \xrightarrow{\text{ROH, TMA}} \underset{\mathbf{3}}{(\text{MeO})_2\text{P-OR}}$$

$$\underset{\mathbf{3}}{(\text{MeO})_2\text{P-OR}} \xrightarrow{\text{Br}_2} \underset{\mathbf{4}}{\text{MeO(RO)P(=O)-Br}} + \text{MeBr}$$

Par action du trichlorure de phosphore (0,1 mole) sur le phosphite de triméthyle (0,212 mole) en présence d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) (1,7 g) [3], on obtient le diméthylchlorophosphite avec un rendement de l'ordre de 75-80 % après distillation [4]. La réaction du diméthylchlorophosphite (1,1 mole) avec un alcool ou un phénol (1 mole) dans le benzène en présence de triméthylamine (1,5 mole) conduit facilement aux phosphites **3**. La bromuration de **3** (1 mole) par le brome (1 mole) dans le CCl_4 donne en général quantitativement le bromure de méthyle et les bromophosphates **4**, exception faite pour le

TABLEAU. — $(MeO)(RO)P(=Y)-X$

N°	R	X	Y	É (°C/mm)	Rdt (%)	RMN (H)[α] MeOP δ	MeOP J	CH₂OP δ	CH₂OP J	Me₂N δ	Me₂N J
	Me	Cl	–	25/25	75	3,75	11,33	–	–	–	–
3 a	CH_2CCl_3	MeO	–	42/0,05	80	3.6	10,6	4,36	6,7	–	–
3 b	CH_2CBr_3	MeO	–	–	95[β]	3.69	10,6	4,54	5,33	–	–
3 c	CH_2CH_2CN	MeO	–	60/0,05	35	3,6	10,6	–	–	–	–
3 d	CH_2CH-Me NO_2	MeO	–	27/0,05	65	3,5	14	4,1	–	–	–
3 e	CH_2CMe_3	MeO	–	27/0,05	80	3,5	14	3,45	7	–	–
3 f	$n-C_{14}H_{29}$	MeO	–	–	97[β]	3,43	10.6	–	–	–	–
3 g	$CH-C_6H_4-Me$ Me	MeO	–	60/0,05	65	3,4	10	–	–	–	–
3 h	$CH-CO_2-Et$ Me	MeO	–	42/0,05	56	3,54	10,66	–	–	–	–
3 i	$CH-CH_2CO_2-Et$ Me	MeO	–	65/0,05	70	3,47	10,66	–	–	–	–
3 j	$4-NC-C_6H_4$	MeO	–	96/0,05	70	3,66	10,65	–	–	–	–
3 k	$2.6-Cl_2-C_6H_3$	MeO	–	79/0,01	75	3,81	10,6	–	–	–	–
4 a	CH_2CCl_3	Br	O	–	–	4,02	14,6	4,75	8	–	–
4 b	CH_2CBr_3	Br	O	–	–	4,04	14.6	4,91	6,7	–	–
4 c	CH_2CH_2CN	Br	O	–	–	4	15,3	4,48	–	–	–
4 d	$CH_2-CH-Me$ NO_2	Br	O	–	–	3,9	14	4,6	–	–	–
4 e	CH_2CMe_3	Br	O	–	–	3,92	14	3.85	7	–	–
4 f	$n-C_{14}H_{29}$	Br	O	–	–	3,88	14,6	–	–	–	–
4 h	$CH-CO_2C_2H_5$ Me	Br	O	–	–	3,96	14,66	–	–	–	–
4 i	$CH-CH_2CO_2C_2H_5$ Me	Br	O	–	–	3,92	15,33	–	–	–	–
4 j	$4-NC-C_6H_4$	Br	O	–	–	4,04	11,6	–	–	–	–
4 k	$2.6-Cl_2-C_6H_3$	Br	O	–	–	4,06	15,33	–	–	–	–
5 a	CH_2CCl_3	NMe_2	O	–	–	3,76	11,3	4,93	6	2,75	10,66
5 b	CH_2CBr_3	NMe_2	O	–	–	3,81	11,3	4,68	4.66	2,8	10,66
5 f	$n-C_{14}H_{29}$	NMe_2	O	–	–	3,6	11,33	–	–	2,63	10
5 h	$CH-CO_2Et$ Me	NMe_2	O	–	–	3,7	11,33	–	–	2,67	10
5 i	$CH-CH_2CO_2Et$ Me	NMe_2	O	–	–	3,68	11,33	–	–	2,67	10
5 j	$4-NC-C_6H_4$	NMe_2	O	–	–	3,77	11,33	–	–	2,75	10,66
5 k	$2.6-Cl_2-C_6H_4$	NMe_2	O	–	–	3,86	12	–	–	2.8	10

α : dans CCl_4, $Me_4Si = 0$; β : rendement brut.

phosphite 3 *g* dérivé du *p*, α-diméthylbenzyl alcool qui dans les mêmes conditions conduit quantitativement au diméthylbromophosphate [RMN (H), CCl_4, TMS, Me : $\delta = 3{,}95.10^{-6}$, J = 14,6 Hz] et au bromure de *p*, α-diméthylbenzyle.

Les bromophosphates **4** sont en général des liquides souvent indistillables. La structure et la pureté des composés préparés ont été déterminées par dosage du brome, par RMN et par la formation exclusive de dérivé N,N-diméthylamidophosphate 5 avec la diméthylamine.

RO(MeO)P(=O)–NMe_2

5

Les bromophosphates sont très réactifs; le composé **4** *d* par exemple réagit rapidement (~ 30 mn) et quantitativement avec le néopentylalcool et le 1-tétradécanol vers −20°C dans le benzène et en présence de pyridine pour donner les triesters correspondants **6**. Nous avons observé que l'utilisation des bases fortes telles que la TMA ou la triéthylamine à la place de la pyridine provoque l'élimination du groupement nitro-2 propyle, selon le mécanisme de β-élimination.

4 *d* + R'OH —(pyridine)→ MeO(R'O)P(=O)–OCH_2–CH(NO_2)–Me **6**

6 —(NaI)→ NaO(R'O)P(=O)–OCH_2–CH(NO_2)–Me —(NaOH)→ R'OP(=O)$(ONa)_2$ **8**

La déméthylation de **6** par l'iodure de sodium dans l'acétonitrile conduit au diester **7** dont le groupement nitro-2-propyle s'élimine instantanément à la température ambiante en présence d'un léger excès (~ 2 %) d'une solution aqueuse de soude 0,1 M. Les phosphates de néopentyle **8** ($R' = Me_3C-CH_2$) et de 1-tétradécanyle **8** ($R' = n\text{-}C_{14}H_{29}$) ont été ainsi préparés avec un rendement global de ~ 85 %.

4 + N-méthylimidazole (N-Me) ——→ RO($^-$O)P(=O)–N(+)(imidazolium)N-Me **9**

9 —(NaOH)→ **8** ROP(=O)$(ONa)_2$ + N-méthylimidazole (N-Me)

D'autre part, la réaction du méthyl-1-imidazole avec les bromophosphates **4** *a*, **4** *e* et **4** *f* dans le benzène conduit avec de bons rendements aux phosphoimidazoliums [5] **9** *a* (R = CH_2CCl_3, Rdt 88 %), **9** *e* (R = CH_2CMe_3, F 93-94°C, Rdt 90 %) et **9** *f* (R = n-$C_{14}H_{29}$, Rdt 86 %).

γ

P-N ⊕ N-Me

α

β.

	RMN (H), D_2O, δ (10^{-6}) 9 *a*	9 *e*	9 *f*
α........	3,98	3,9	4
β........	8,9	8,7	9
γ........	7,6	7,48	7,6

L'hydrolyse alcaline des phosphoimidazoliums **9** libère quantitativement les monoesters **8** *a* (R = CH_2CCl_3), **8** *e* (R = CH_2CMe_3) et **8** *f* (R = n-$C_{14}H_{29}$).

(*) Remise le 10 décembre 1979.

[1] J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1240. N. T. Thuong, F. Convert, G. Martin et P. Chabrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1925. N. T. Thuong, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 928.

[2] G. Kamai et F. M. Kharrasova, *Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst.*, 23, 1957, p. 127.

[3] Ciba Beigy A. G., Brevet U.S., 1975, n° 617, 738 (29-9-75).

[4] Ce composé renferme environ 7-8 % de phosphite de triméthyle qui ne réagit pas avec les alcools et qui est facilement éliminé dans l'étape suivante.

[5] P. E. Chabrier, N. H. Phuong, N. T. Thuong et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 379.

Laboratoire de Chimie Organique du Phosphore,
Centre Marcel-Delépine, C.B.M., C.N.R.S.,
1, *rue Haute*, 45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude fondamentale de la pasteurisation du miel et des solutions aqueuses sursaturées de glucose.* Note (*) de **Thierry Tabouret,** transmise par Georges Champetier.

La pasteurisation des solutions sursaturées provoque des modifications de structure et de comportement explicables par la destruction d'essaims préexistant de façon aléatoire. Ces essaims sont denses, polydispersés et leur évolution conduit normalement à la cristallisation. La structure après pasteurisation semble être un réseau régulier formé d'associations moléculaires stables.

The fundamentals of honey and supersaturated glucose solution pasteurization (in order to prevent glucose crystallization), have been investigated simultaneously in two ways:

1) Development of D glucose α hydrate crystallization with time and 2) pointing out of any difference between pasteurized and not pasteurised solution.

Thus, using very sensitive methods, it is shown that non-pasteurized solutions contain random clusters which are denser and more polydisperse than the surrounding medium, which is believed to consist only of more stable molecular associations as in well pasteurized solutions.

La pasteurisation du miel est une technique éprouvée, destinée à prévenir ou à retarder le développement de cristaux de D glucose α monohydraté, beaucoup plus que le développement de germes vivants. Si l'effet de la pasteurisation et la marche à suivre empirique ont déjà été décrits ([1], [2]), notre étude bibliographique [3] montre que l'interprétation fondamentale est restée au stade des hypothèses. Pidoux [4 (*a*) et (*b*)], se basant essentiellement sur la variation de la viscosité d'une solution de saccharose au cours de la cristallisation, a proposé de considérer une telle solution comme une suspension d'essaims de saccharose hydratés. Nous avons retenu cette suggestion comme hypothèse de travail et étudié des miels et des solutions modèles de glucose (appelés globalement « solutions » ci-après) en comparant systématiquement chaque solution non pasteurisée (NP) à la solution identique pasteurisée (P), en observant :

— leur comportement (relatif ou intrinsèque) en fonction du temps (étude cinétique);

— à un instant donné, la manifestation de toute différence entre solution P et NP sensible à la méthode employée.

Nos méthodes d'observation se classent en trois groupes :

1. MÉTHODES DIVERSES. — 1.1. *Indice de réfraction.* — Contrairement à Pidoux [4 (*a*)], nous n'avons jamais trouvé de différence significative entre P et NP.

1.2. *Viscosité.* — Le viscosimètre à rotation fait ressortir une viscosité P plus élevée que NP, ce qui semble infirmer les résultats de Pidoux [4].

1.3. *Micro-analyse thermique différentielle.* — Avec l'alumine comme référence, la courbe $\Delta T = f$ (température) est droite pour P alors que NP présente un pic endothermique; NP présente le même pic en prenant P pour référence, ce pic est situé à la température de dissolution.

1.4. *Résonance paramagnétique électronique (RPE)* .— La RPE permet indirectement de suivre l'évolution de la mobilité des molécules (qui varie à l'inverse de la microviscosité), dans une solution aqueuse lors d'une cristallisation. NP a une mobilité inférieure à P et croissante au cours du temps; (donc la microviscosité décroît) (*fig.* 1) — en effet, les cristaux contiennent moins d'eau que les essaims — tandis que la mobilité de P diminue faiblement par suite de la formation des essaims (incubation).

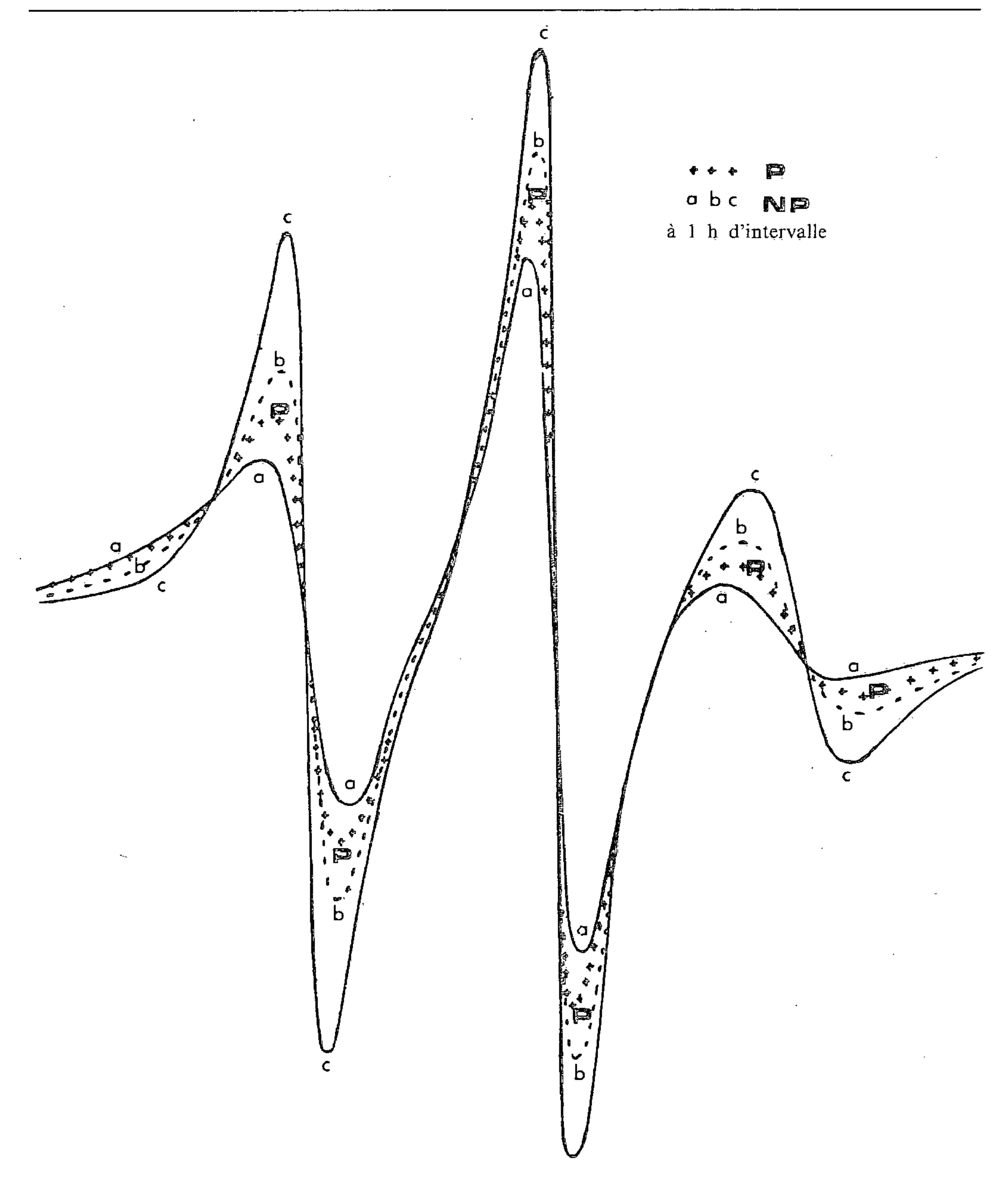


Fig. 1. — Spectres RPE.

1.5. Les essaims d'une solution NP peuvent être filtrés sur membrane en vue de leur observation au microscope électronique (à l'étude).

2. Méthodes utilisant la force centrifuge. — Nos observations confirment celles de Pidoux [4] : le champ centrifuge favorise la cristallisation par accumulation des essaims dans le fond des tubes. Mais nous avons en outre pu suivre le processus grâce à l'ultracentrifugation préparative et analytique (U.C.A.) (*fig.* 2). Le spectre « lisse » de P est attribué à une structure stable d'associations moléculaires uniformément distribuées.

3° MÉTHODES PAR RAYONNEMENT. — Rayons X : Les solutions concentrées de glucose, fructose et saccharose ont sensiblement la même équidistance (environ 4,7 Å) [5]. Ce fait peut être interprété comme le résultat du rapprochement des molécules dans les associations moléculaires. Par ailleurs, nous avons expérimenté des variantes usuelles de la méthode Debye et Scherrer, mais aucune n'a la sensibilité requise pour l'étude entreprise.

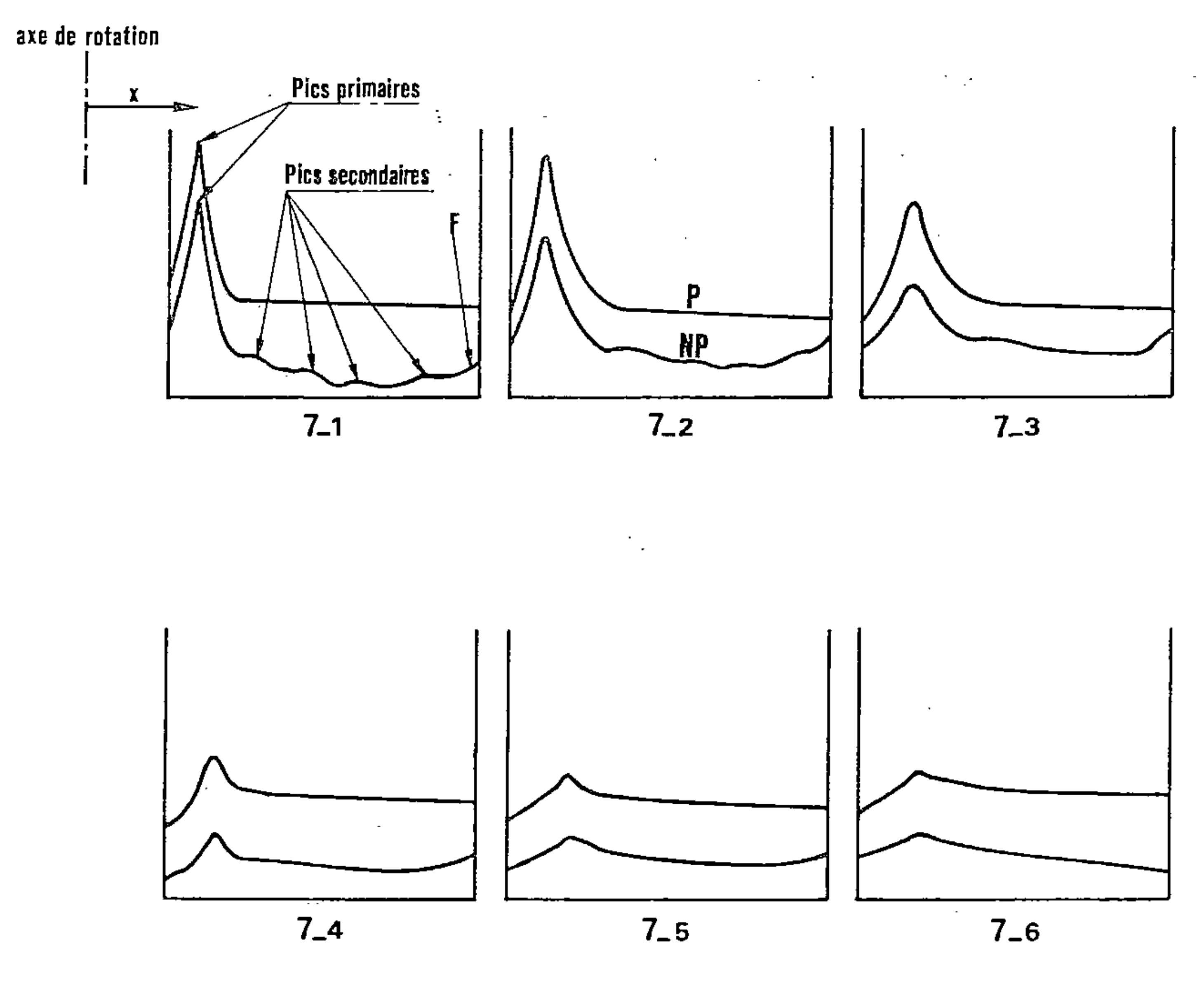


Fig. 2. — Spectres UCA; intervalle entre 2 spectres : 4 min. $w = 10\,000$ tr/min.
Les pics primaires sont dûs aux associations moléculaires, les pics secondaires aux essaims.

Au contraire, les spectres d'absorption dans l'infrarouge montrent l'apparition de fines raies caractéristiques dans la région comprise entre 750 et 1 350 cm^{-1} associées à l'augmentation du degré d'organisation.

De même, l'absorption lumineuse entre 400 et 800 nm de P est inférieure à celle de NP; l'écart augmente après centrifugation. La cinétique à 675 nm de NP révèle des fluctuations d'absorption qu'on ne trouve pas dans P.

La diffusion de la lumière à 90° est une fonction parabolique (caractéristique) du temps, la diffusion à onze angles symétriques par rapport à 90° permet les tracés de Guinier et de Zimm. Ceux-ci montrent que le rayon de giration $\bar{r}_z$ croît pendant l'évolution vers la cristallisation et décroît pendant la pasteurisation. Donc la pasteurisation diminue la polydispersité de l'ensemble des particules, qui sont ramenées à la structure des associations moléculaires définies au 2. Cette méthode reflète fidèlement la complexité des phénomènes liés à la naissance et à la vie des essaims, dont $\bar{r}_z$ varie entre 1 000 et 2 200 Å.

La diffusion centrale des rayons X, enfin, complète ces informations à une échelle inférieure; P n'a pas de diffusion, tandis que NP présente des pics à 25 et 100 Å notamment, probablement dus à de minuscules essaims, c'est-à-dire à des nucléi.

(*) Remise le 7 janvier 1980.

[1] M. GONNET, J. LOUVEAUX et P. LAVIE, *Ann. Abeille*, 7, (2), 1964, p. 81 à 102.

[2] A. VAN HOOK et P. J. H. VAN GINNEKEN, *La nucléation*, Commission internationale Technique de Sucrerie, 7e Assemblée générale, 1953, Bruxelles, p. 61-80, Comptes rendus, *La cristallisation du sucre*, C.I.T.S., Tirlemont, Secrétariat général.

[3] T. TABOURET, *Technologie de la cristallisation. Aspects théoriques et pratiques dans quelques industries alimentaires (saccharose, glucose, lactose)*, synthèse bibliographique n° 17, sous le patronage du B.N.I.S.T., 1978, 116 p., 149 références, C.D.I.U.P.A. au C.E.R.D.I.A., Massy.

[4] (*a*) G. PIDOUX, *Rev. Indust. agr. et aliment.*, 81, n° 8-8, 1964, p. 643-647; (*b*) N. THIKHOMIROFF, G. PIDOUX et R. FILIPPI, *Comptes rendus* 256, série C, 1963, p. 3671.

[5] T. MOREIRA, *Contribution à l'étude des relations entre l'aptitude à la lyophilisation des jus de fruits et leurs caractéristiques chimiques* (*Thèse Docteur-Ingénieur*, Dijon, 1976, 111 p.).

Faculté des Sciences Mirande,
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides,
associé au C.N.R.S. (L.A. 23),
B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex.*

CATALYSE. — *Spectres d'absorption infrarouge du monoxyde de carbone chimisorbé sur des catalyseurs à base de rhodium-cuivre supportés sur alumine.* Note (*) de **Daniel Bianchi, Ali Belaid, Can Hoang-Van, Abdelhamid Ghorbel** et **Stanislas Jean Teichner**, transmise par Georges Champetier.

Les spectres infrarouges du CO chimisorbé sur des catalyseurs bimétalliques à base de rhodium et de cuivre déposés sur alumine ont montré la présence d'espèces gem dicarbonylées, linéaires et multicentrées. La concentration des espèces multicentrées décroît rapidement avec la teneur en cuivre des catalyseurs. De plus, un effet électronique (effet de coordinat) ainsi qu'un effet géométrique, dus au cuivre, ont été mis en évidence.

Infrared spectra of carbon monoxide chemisorbed on alumina-supported rhodium-copper catalysts showed the presence of gem dicarbonyl, linear, and multicentered species. The concentration of the latter species decreased markedly with increasing Cu content. Furthermore, a "ligand effect" as well as a geometric one, produced by copper, were evidenced.

Les catalyseurs bimétalliques supportés connaissent depuis une dizaine d'années un essor considérable, à cause du développement important des techniques d'étude de surfaces des solides, d'une part, et du nombre croissant de ces masses de contact utilisées dans l'industrie, d'autre part ([1], [2]). Les catalyseurs bimétalliques les plus étudiés actuellement sont constitués d'un métal du groupe VIII (Ni, Pt, Pd, Os, Ru...) et d'un métal du groupe IB, tel que le cuivre ou l'argent. Cependant, très peu de travaux ont été réalisés sur des bimétalliques à base de rhodium et, à notre connaissance, aucune étude fondamentale n'a été effectuée sur le couple rhodium-cuivre, bien que le rhodium soit très efficace dans un grand nombre de réactions (hydrogénation, oxydation, isomérisation, hydrodésalkylation...). Il semble donc intéressant d'entreprendre l'étude des catalyseurs bimétalliques Rh-Cu dont l'activité et la sélectivité dans la réaction d'hydrodéméthylation du toluène en benzène se sont avérées par ailleurs particulièrement intéressantes [3].

La présente Note concerne l'influence du cuivre sur la chimisorption du monoxyde de carbone sur le rhodium supporté, étudiée par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre « Beckman 4230 ». Le dispositif expérimental déjà décrit [4] permet l'enregistrement des spectres en analyse différentielle. Les solides ont été préparés par imprégnation d'une alumine gamma (« Degussa », 130 $m^2.g^{-1}$) soit avec une solution aqueuse de chlorure cuivrique ou de trichlorure de rhodium (monométalliques), soit avec une solution mixte de ces deux sels (bimétalliques), selon une méthode déjà décrite [5]. Dans le cas des catalyseurs bimétalliques Rh-Cu, la proportion du Rh est maintenue à 1 %. Ces solides ont été réduits sous un courant d'hydrogène à 500°C pendant 3 h.

Les spectres infrarouges du CO chimisorbé sur différents échantillons contenant du rhodium sont représentés sur la figure 1.

Le catalyseur 1 % Rh/Al_2O_3 présente deux bandes à 2 105 et 2 040 cm^{-1}, ainsi qu'un épaulement vers 2 065 cm^{-1} et une large bande centrée vers 1 880 cm^{-1} (spectre *a*). Les spectres correspondant aux catalyseurs bimétalliques comportent toujours les deux bandes à 2 105 et 2 040 cm^{-1}, mais montrent un léger déplacement de l'épaulement à 2 065 vers 2 050 cm^{-1} et une forte diminution (spectre *b*; 1 % Rh-0,5 % Cu) ou même la disparition de la bande située en dessous de 2 000 cm^{-1} (spectre *c*; 1 % Rh-1 % Cu). De plus, l'examen des spectres *b* et *c* révèle que la bande à 2 040 cm^{-1} devient de plus en

plus dissymétrique lorsque le pourcentage en Cu augmente. Ce phénomène résulte très probablement de la superposition de cette bande à une autre bande large centrée au-dessous de 2 040 cm^{-1}. Cette dissymétrie n'apparaît que pour des solides contenant en même temps le Rh et le Cu (*fig.* 1). Un traitement sous oxygène à 25°C des échantillons précédents (recouverts de CO) entraîne la disparition de l'épaulement à 2 065-2 050 cm^{-1} et celle de la bande centrée vers 1 880-1 850 cm^{-1}, tout comme de la dissymétrie de la bande à 2 040 cm^{-1}, alors que les bandes à 2 105 et 2 040 cm^{-1} sont conservées (spectres *a'*, *b'* et *c'*).

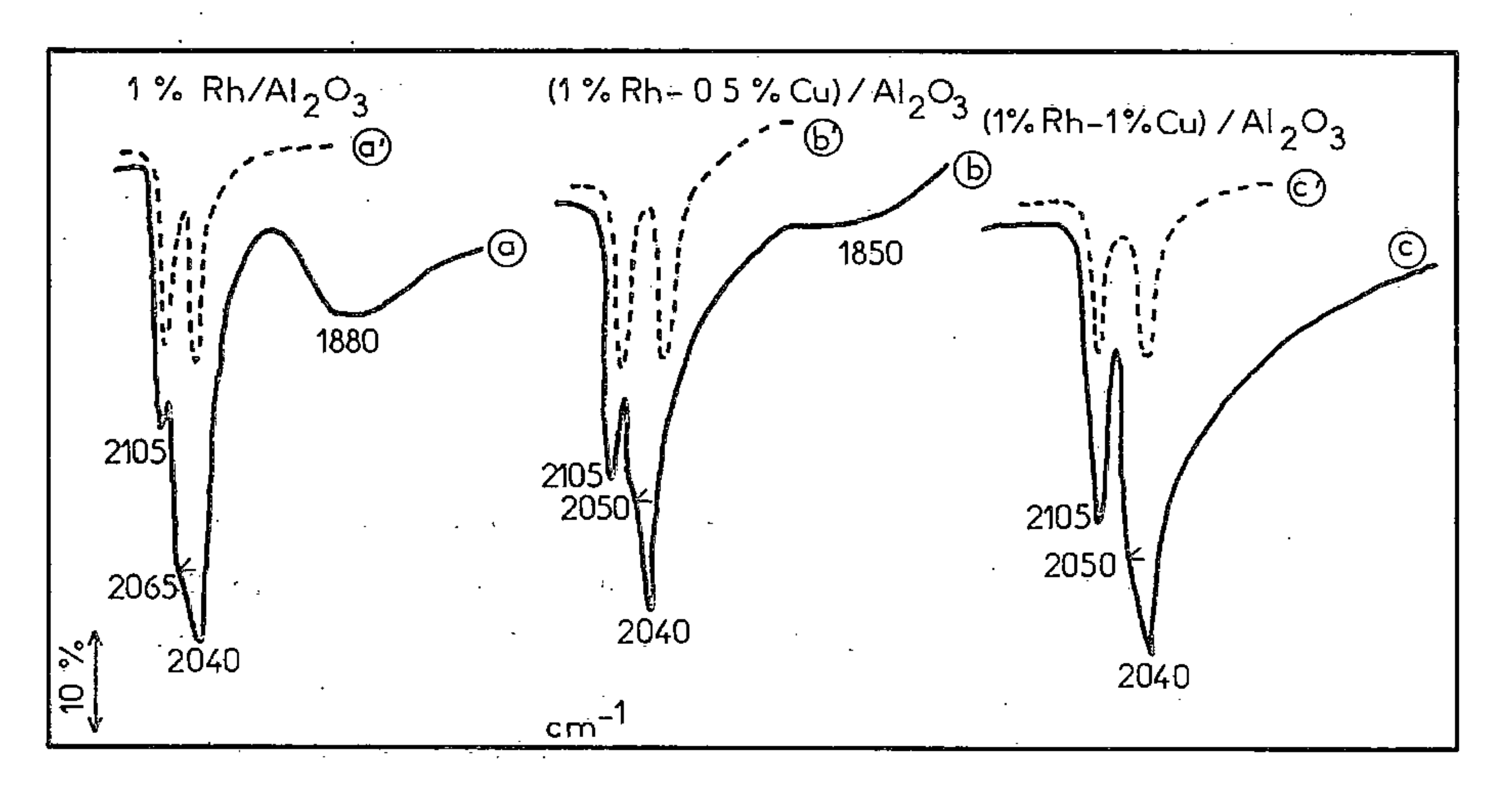


Fig. 1. — Spectres infrarouges de CO irréversiblement adsorbé à 25°C sur des catalyseurs supportés à base de Rh. ——— : adsorption sous 5 Torr de CO puis évacuation sous vide (10^{-5} Torr) à 25°C pendant 10 mn. — — —·— : traitement à 25°C des solides recouverts de CO par 3 Torr d'oxygène puis mise sous vide (10^{-5} Torr) à 25°C pendant 10 mn.

Les spectres infrarouges du CO adsorbé sur le solide 1 % Cu/Al_2O_3, enregistrés en présence de ce gaz, comportent une seule bande dont l'intensité et la fréquence augmentent avec la pression de CO (*fig.* 2, spectres 2 et 3). Cette bande, située vers 2 130 cm^{-1} pour des pressions de CO supérieures à 5 Torr environ, disparaît complètement après évacuation de la phase gazeuse (*fig.* 2, spectre 4). Elle peut être attribuée au CO réversiblement adsorbé sur le cuivre [6]. Les spectres de la figure 1 ne concernent donc que les molécules de CO chimisorbées sur le rhodium, car ils ont été enregistrés après évacuation de la phase gazeuse.

L'épaulement à (2 065-2 050) cm^{-1} (*fig.* 1, spectres *a*, *b* et *c*) doit être attribué à une espèce linéaire Rh-CO, alors que la bande centrée vers 1 880-1 850 cm^{-1} (spectres *a* et *b*) est due à la présence d'espèces multicentrées Rh_nCO ([7], [8]). Ces espèces sont consommées par action de l'oxygène à 25°C (spectres *a'* et *b'*), probablement en formant du CO_2 [7]. Les bandes situées vers 2 105 et 2 040 cm^{-1} ont été attribuées à une espèce gem dicarbonylée $Rh\langle^{CO}_{CO}$ ([7], [8]) qui n'est pas modifiée par l'action de l'oxygène à 25°C (spectres *a'*, *b'*, *c'* et [7]). Dans le cas du Rh supporté, l'espèce gem dicarbonylée n'a été détectée qu'en présence de particules de Rh de diamètre inférieur à 10 Å [7], alors que les espèces linéaires et les espèces multicentrées sont formées en majorité sur des particules de rhodium de taille supérieure à 20 Å environ [7].

Les résultats relatifs au catalyseur 1 % Rh/Al_2O_3 (*fig.* 1, spectres *a* et *a'*) sont en accord avec ceux rapportés antérieurement ([7], [8]). En ce qui concerne les catalyseurs bimétalliques $Rh\text{-}Cu/Al_2O_3$, les spectres infrarouges du CO chimisorbé, enregistrés pour la première fois, permettent de mettre en évidence les faits suivants :

— la concentration en espèces multicentrées (bande centrée vers 1 880-1 850 cm^{-1}) diminue fortement lorsque la teneur en Cu des catalyseurs bimétalliques augmente. Ce résultat peut être interprété par un effet géométrique résultant de la dilution du Rh par le Cu, qui diminue le nombre d'ensembles d'atomes de Rh adjacents, nécessaires à l'adsorption d'espèces multicentrées Rh_nCO ;

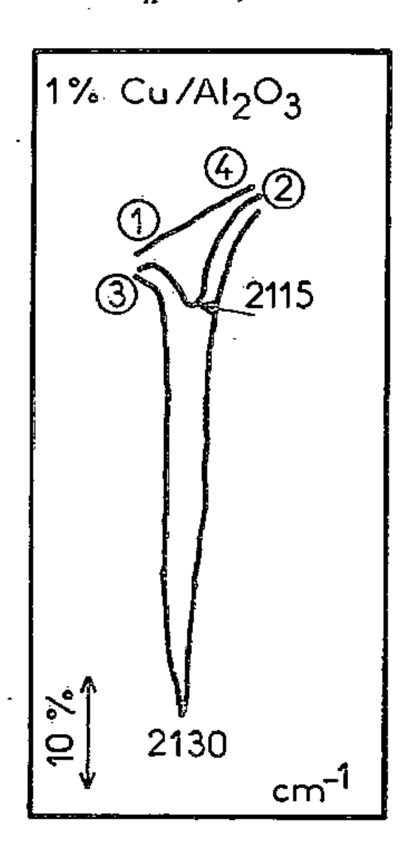


Fig. 2. — Spectres infrarouges de CO réversiblement adsorbé à 25°C sur le cuivre supporté. 1, solide initial; 2, adsorption de CO sous 0,5 Torr; 3, adsorption de CO sous 10 Torr; 4, mise sous vide (10^{-5} Torr) pendant 10 mn.

— le déplacement vers les basses fréquences (de 2 065 vers 2 050 cm^{-1}, *fig.* 1) de l'épaulement correspondant aux espèces linéaires est observé en présence de Cu. Ce phénomène indique une plus forte densité électronique [9] des atomes de Rh lorsque ces derniers sont entourés d'atomes de Cu (effet de coordinat). Cet effet de nature électronique (transfert d'électrons du Cu vers le Rh) se traduit également par la dissymétrie de la bande à 2 040 cm^{-1} invoquée plus haut. Cette dissymétrie résulte probablement de l'apparition d'une bande due aux nouvelles espèces linéaires formées sur des grosses particules de Rh qui contiennent maintenant des atomes de Cu. Dans cette hypothèse, la dilution du Rh par le Cu a pour effet de supprimer progressivement les espèces multicentrées en les remplaçant par de nouvelles espèces linéaires dont la bande d'absorption infrarouge (dissymétrie de la bande à 2 040 cm^{-1}) est très largement déplacée vers les basses fréquences (en dessous de 2 040 cm^{-1} au lieu de 2 065-2 050 cm^{-1}) indiquant une très forte densité électronique des atomes de Rh impliqués dans la formation de ces espèces linéaires. Par ailleurs, celles-ci réagissent aussi avec l'oxygène à 25°C (*fig.* 1, spectres *b'* et *c'*).

En conclusion, le travail résumé dans cette Note a permis de mettre en évidence, pour les catalyseurs bimétalliques Rh-Cu supportés sur alumine, un effet géométrique (dilution du Rh par le Cu entraînant la disparition des espèces multicentrées) ainsi qu'un « effet de coordinat » (transfert électronique du Cu vers le Rh) détecté sur les espèces linéaires. L'existence de ces deux effets est certainement en relation avec les

hautes performances des catalyseurs bimétalliques Rh-Cu par comparaison avec celles des catalyseurs monométalliques à base de Rh [3]. Une interprétation plus approfondie des résultats obtenus par spectrométrie infrarouge nécessite la connaissance de la taille des particules métalliques dont l'étude est en cours de réalisation.

(*) Remise le 7 janvier 1980.

[1] V. Ponec, *Catal. Rev. Sc. Eng.*, 11, 1975, p. 41.

[2] C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, M. Primet, L. Tournayan, C. Betizeau, G. Leclerc et M. Maurel, *J. Catal.*, 39, 1975, p. 249.

[3] J. Cosyns et J. P. Brunelle, *Compte rendu fin de contrat D.G.R.S.T.*, n° 74. 7.0983, juin 1976.

[4] D. Bianchi et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1463; D. Bianchi, G. Pajonk et S. J. Teichner, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 103.

[5] C. Hoang-Van, P. A. Compagnon et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1226.

[6] Y. Soma-Noto et W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 34, 1974, p. 162.

[7] N. Kaufherr, M. Primet, M. Dufaux et C. Naccache, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 131.

[8] R. M. Kroeker, W. C. Kaska et P. K. Hansma, *J. Catal.*, 57, 1979, p. 72.

[9] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2772.

Laboratoire de Catalyse appliquée et Cinétique hétérogène de l'Université Claude-Bernard, Lyon-I, associé au C.N.R.S., L.A. n° 231,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69622 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la modification de la chaîne du polychlorure de vinyle au cours de la déshydrochloruration chimique sous atmosphère inerte.* Note (*) de **Alain Perichaud, Danièle Dussoubs** et **Louis Savidan**, transmise par Georges Champetier.

La déshydrochloruration chimique à 20 % du PVC entraîne une redistribution des masses moléculaires en deux groupes nettement séparés dans lesquels le nombre de doubles liaisons et la longueur des séquences polyéniques sont très différents.

20 % PVC chemical dehydrochlorination brings about a new distribution of molecular masses into two clearly separate groups, the number of double bonds and polyene lengths of which are quite different.

Au cours de travaux antérieurs [1], nous avons étudié par spectroscopie ultraviolette les systèmes polyéniques formés par déshydrochloruration chimique du PVC.

Nous avons poursuivi ce travail en étudiant par chromatographie par perméation de gel (G.P.C.) la distribution des masses moléculaires et la répartition des séquences polyéniques des produits déshydrochlorurés. L'appareil est muni d'une double détection ultraviolette et réfractométrique, et complété par un viscosimètre.

Les résultats présentés ici sont relatifs à un taux de déshydrochloruration de 20 %. Pour cela nous avons défini de nouvelles conditions expérimentales afin d'éviter tout phénomène de précipitation qui aurait empêché l'étude complète des produits de la réaction. Ceux-ci restent ainsi parfaitement solubles. A la concentration employée, nous avons été amenés à effectuer la réaction à 30°C. Elle est terminée au bout de 6 h. L'avancement de la réaction a été suivi par dosage potentiométrique des ions basiques résiduels.

Les positions des maximums détectés par spectroscopie ultraviolette et par réfractométrie sont identiques. La courbe de distribution des masses moléculaires est bimodale avec un maximum dans la région du PVC, produit P_2 et un deuxième maximum correspondant à des masses beaucoup plus grandes, produit P_1 (*fig.* 1).

Les spectres d'absorption ultraviolette correspondant aux deux maximums présentent des différences importantes (*fig.* 2) et sont d'autre part identiques pour toutes les fractions à l'intérieur de chaque pic.

La détermination des pourcentages relatifs en doubles liaisons dans chaque séquence polyénique indique que les systèmes conjugués étendus sont beaucoup plus représentés dans P_1 que dans P_2 (tableau I). La concentration en doubles liaisons rapportée à une

TABLEAU I

Pourcentage de doubles liaisons pour chaque séquence polyénique de rang n dans les produits de déshydrochloruration du PVC à 20 %

Rang de la séquence polyénique *n*		10	9	8	7	6	5	4	3	2	TOTAL
Doubles liaisons (%)	P_1	2,6	3,4	4,5	5,6	7,1	7,5	11,0	16,9	41,4	100
	P_2	0,9	1,3	1,9	2,8	4,1	4,8	9,3	19,0	55,9	100

même quantité de polymère, est d'autre part plus grande pour le produit P_1 que pour le produit P_2 (tableau II). Pour cette évaluation nous admettons, en première approximation, que la loi liant la réponse du réfractomètre à la concentration est la même pour

le PVC et le PVC déshydrochloruré à 20 %. La détermination du pourcentage en doubles liaisons de chaque espèce a été faite selon la méthode de Shindo [2] en prenant la raie la plus intense pour le polyène de rang *n*. Ce mode de calcul généralement utilisé ([3], [4])

TABLEAU II

Comparaison du PVC et des produits P_1 et P_2

	V_E (ml)	M_w	M_n	M_w/M_n	M_{GPC}	Pourcentage de doubles liaisons (¹)
PVC	43,5	88 200	27 700	3,18	96 900	0
PVC dégradé à 20 % P_1	37,6	–	–	–	$> 10^6$	36
PVC dégradé à 20 % P_2	45,6	72 600	26 800	2,70	77 300	17

(¹) Déterminé à partir des spectres d'absorption ultraviolette.

risque d'entraîner une surévaluation des polyènes de rang élevé; mais les différences de répartition observées (*fig.* 2) restent indiscutables. En fait on trouve un excellent accord entre le nombre de doubles liaisons déterminé par spectroscopie (17,4 %) et le taux de déshydrochloruration (18,6 %). L'absence de réaction de substitution lors de la déshydrochloruration du PVC par le *t*BuOK est confirmée par la mesure de la quantité de *t*BuOH formée à partir de la surface du pic correspondant dans le chromatogramme.

La comparaison des chromatogrammes du produit dégradé et du PVC indique clairement une modification dans la répartition des poids moléculaires (*fig.* 1). Les résultats (tableau II) obtenus par les calculs faisant intervenir la viscosité confirment cette modification avec un déplacement vers les grandes masses pour le produit P_1 et un déplacement vers les petites masses pour le produit P_2 par rapport au PVC d'origine. Ceci, compte tenu de la réduction de masse de la macromolécule prévisible (17,4 % en doubles liaisons), indique que les chaînes polymères de P_2 sont celles du PVC initial.

La plupart des études faites par dégradation thermique montrent qu'elle entraîne aussi une augmentation des masses moléculaires ([5], [6]) suivie parfois d'une diminution pour un taux de dégradation plus élevé [7]. Mais on n'a jamais mis en évidence la formation de deux types de macromolécules différents. De même en milieu potasse alcoolique certains auteurs constatent un déplacement du pic vers les grandes masses moléculaires [8]. Cependant Östensson ([9], [10]) ne remarque pas de modification avec, il est vrai, des taux de déshydrochloruration plus faibles que les nôtres. Mais nous avons observé cette courbe bimodale dès le début de la dégradation même à des taux voisins de 1 %. Ce désaccord peut provenir de la différence des conditions expérimentales de déshydrochloruration; en particulier le choix de concentrations assez élevées et de réactif en milieu alcoolique pourraient entraîner un phénomène de précipitation.

Les produits P_1 possèdent à la fois une masse moléculaire très grande et un fort pourcentage de doubles liaisons (qui serait de l'ordre de 35 %) à haut degré de conjugaison. Nous avons supposé que le phénomène de réticulation pouvait accompagner la formation des longs motifs polyéniques mais il pourrait aussi s'agir de simples agrégats [11]. Pour éliminer cette hypothèse nous avons chauffé le milieu réactionnel, mais dès 55°C nous avons constaté, comme d'autres auteurs [9], un départ de HCl qui nous empêche donc de conclure sur ce point. Bien que la réaction de déshydrochloruration alcaline soit stœchio-

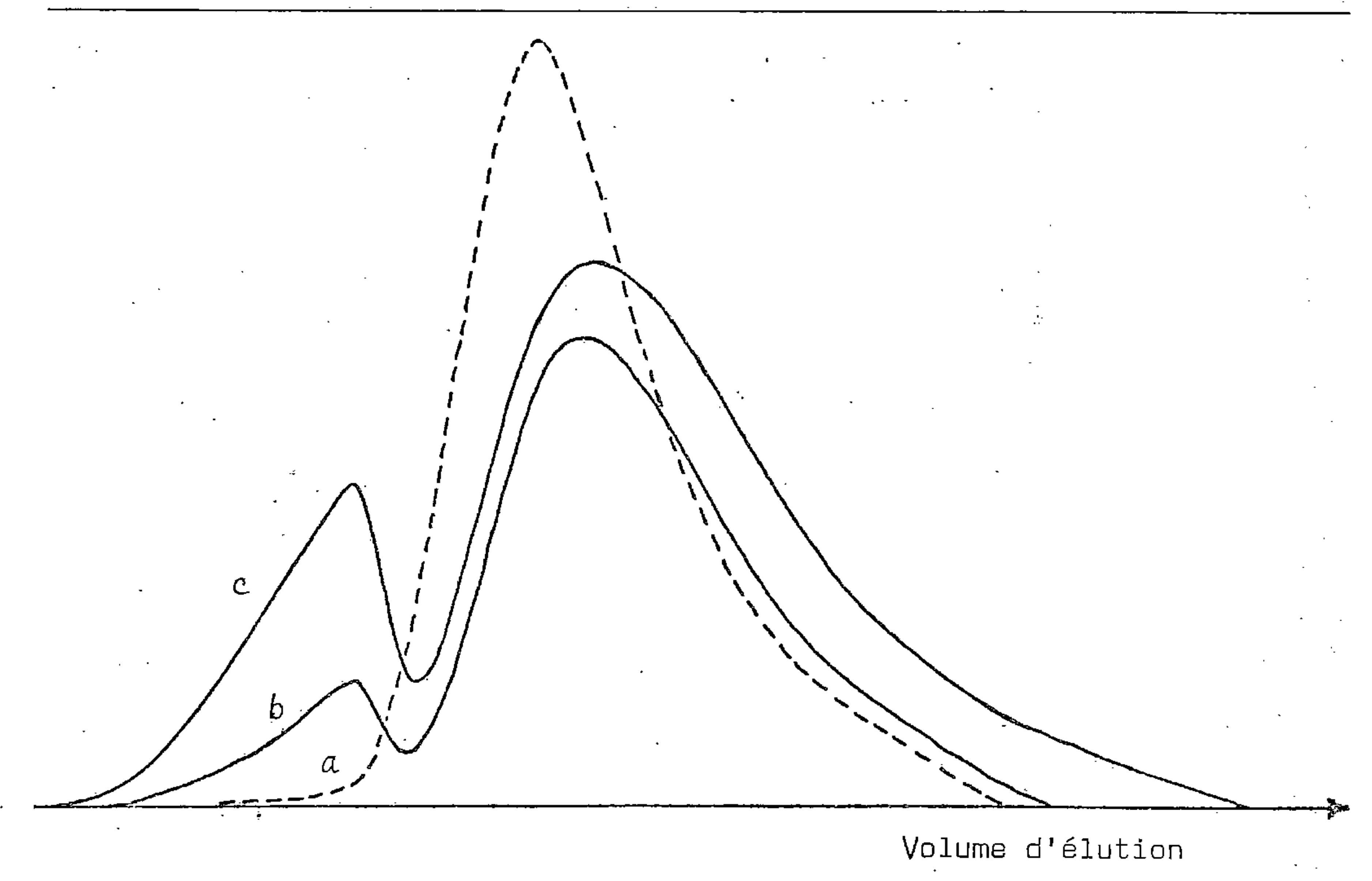


Fig. 1. — Chromatogrammes. (*a*) PVC, détection réfractométrique; (*b*) PVC déshydrochloruré à 20 %, détection réfractométrique; (*c*) PVC déshydrochloruré à 20 %, détection ultraviolette.

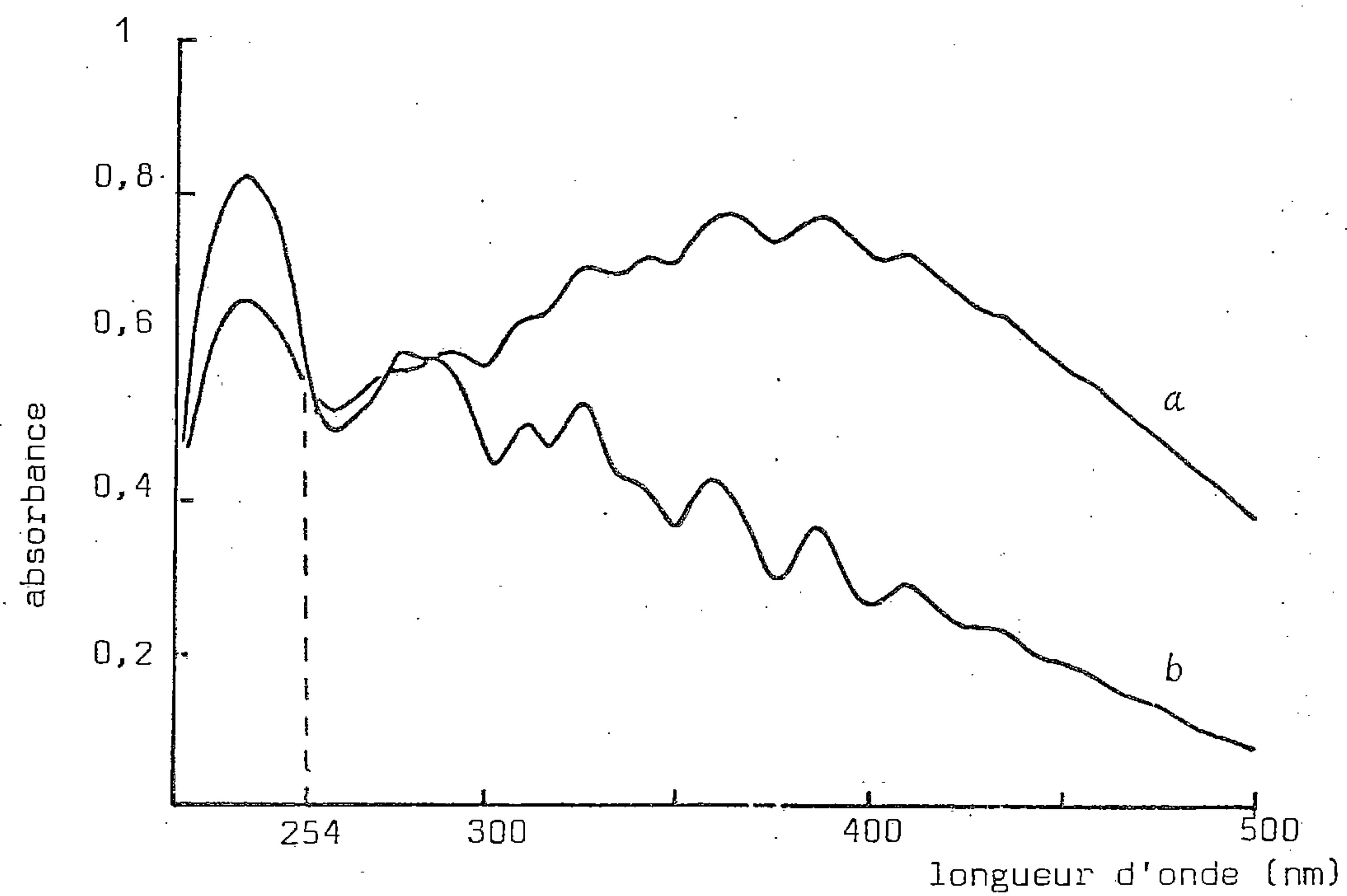


Fig. 2. — Spectres d'absorption ultraviolette du PVC déshydrochloruré à 20 %. (*a*) fraction centrale du produit P_1; (*b*) fraction centrale du produit P_2.

métriquement terminée, il se produit alors une déshydrochloruration thermique. Les chromatogrammes montrent un déplacement de la distribution des masses moléculaires vers les petites masses pour le produit P_2. Si l'on tient compte de l'absence d'agrégats

dans le PVC de départ on peut penser qu'il y a réticulation quand se forment de longs motifs conjugués mais sans pouvoir dire pour le moment lequel de ces processus détermine l'autre.

L'étude se poursuit à des taux de déshydrochloruration plus élevés et avec un système chromatographique mieux adapté à la séparation des très grandes masses moléculaires.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Réactifs.* — Le tertiobutylate de potassium « Fluka » est sublimé ([12], [13]) avant chaque expérience. Son degré de pureté est alors de 99,8 %. Le THF « SDS » de qualité « Chromasol » est mis à reflux 12 h sur potasse puis distillé. Juste avant utilisation ce THF est mis à reflux une deuxième fois sur potasse puis distillé sous azote. La qualité du THF ainsi obtenu est contrôlée notamment sa teneur en peroxyde. Le PVC utilisé est du « Solvic 239 » gracieusement fourni par le fabricant. Il est purifié par lavages successifs à l'eau, au méthanol et au pentane puis séché sous vide pendant 24 h.

Expérience. — Dans un ballon parcouru par un courant d'azote, muni d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on dissout 0,8 g de PVC dans 160 ml de THF. L'ampoule à brome contient 0,285 g de *t*BuoK dissous dans 160 ml de THF, solution préparée sous azote et dosée préalablement afin de connaître la quantité exacte d'ions basiques présents dans la solution de PVC-THF chauffée à 30°C.

Appareils utilisés. — Un spectrophotomètre « Beckman » type DB pour l'étude ultraviolette des siphons d'élution.

Un potentiographe « E 436 Metrohm ».

Un « Chromatem 38 Touzart et Matignon » pour l'étude chromatographique par perméation de gel. Quatre colonne (3/8″, 50 cm) remplies de « Sphérosil Rhône-Progil » de granulométrie inférieure à 40 µ et de prosités différentes (XOB 030, XOB 075, XOA 200, XOA 400) sont reliées en série. Plusieurs détecteurs, placés en série, sont utilisés pour cette étude :

— un réfractomètre différentiel « Waters » associé à un intégrateur pour le calcul des surfaces;

— un détecteur ultraviolet « LKB » fonctionnant à 254 nm;

— un viscosimètre automatique « Fica » mesurant les temps d'écoulement des fractions d'élution de chaque siphon (2,5 ml);

— un calculateur « North Star Horizon » pour le traitement des données.

(*) Remise le 7 janvier 1979.

[1] A. PERICHAUD et L. SAVIDAN, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 991.
[2] Y. SHINDO et T. HIRAI, *Die Makromol. Chem.*, 155, 1972, p. 1.
[3] K. B. ABBAS et E. M. SORVIK, *J. Appl. Polym. Sc.*, 19, 1975, p. 2991.
[4] V. D. DANIELS et N. H. REES, *J. Polym. Sc. Polym. Chem. Ed.*, 12, 1974, p. 2115.
[5] F. TÜDÖS, T. KELEN, T. T. NAGY et B. TURCSANYI, *Pure Appl. Chem.*, 38 (1/2), 1974, p. 201.
[6] T. KELEN, *J. Macromol. Sc. Chem.*, A 12, (3), 1978, p. 349.
[7] G. SCOOT, M. TAHAN et J. VYVODA, *J. Euro. Polym.*, 14, 1978, p. 377.
[8] E. P. CHANG et R. SALOVEY, *Polym. Eng. Sc.*, 15, 1975, p. 612.
[9] B. ÖSTENSSON et P. FLODIN, *J. Macromol. Sc. Chem.*, A 12, (2), 1978, p. 249.
[10] B. ÖSTENSSON, *Thèse*, 28 septembre, 1979.
[11] R. SALOVEY et R. C. GEBAUER, *J. Appl. Polym. Sc.*, 17, 1973, p. 2811.
[12] H. FEUER, J. W. SHEPERD et C. SAVIDES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4364.
[13] A. J. VAN DER ZEEUW et H. R. GERSMANN, *Rec. Trav. chim. Pays-Pays*, 84, 1965, p. 1535.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Luminy, Case 901,
70, *route Léon-Lachamp*, 13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE THÉORIQUE. — *A propos d'un paradoxe auquel conduit le théorème du viriel lorsqu'il est appliqué aux systèmes aromatiques et antiaromatiques.* Note (*) de **Paul Blaise** et **Olivier Henri-Rousseau,** présentée par Bernard Pullman.

L'application du théorème du viriel aux systèmes aromatiques et antiaromatiques mène à conclure que la délocalisation électronique augmente quand on passe des premiers aux seconds. Ce résultat apparemment paradoxal est expliqué par l'hypothèse selon laquelle la délocalisation électronique le long des liaisons formant le squelette dans les molécules aromatiques est contrebalancée par un excès de localisation dans les directions perpendiculaires à ces liaisons.

Virial theorem when applied to aromatic and antiaromatic systems leads to the conclusion that there is an enhancement of the electronic delocalization from the aromatic to the antiaromatic ones. This result is explained by assuming that in aromatic systems the increase of the electronic delocalization is balanced by a decrease of the delocalization in the direction perpendicular to the skeleton.

L'énergie de stabilisation liée à l'aromaticité est souvent associée à une augmentation [1] de la délocalisation électronique le long du cycle.

L'objet de cette Note est de discuter comment le théorème du viriel peut conduire à la conclusion paradoxale selon laquelle l'aromaticité est liée à une décroissance globale de la délocalisation électronique.

Le théorème du viriel permet de calculer séparément l'énergie cinétique moyenne $\langle E_K \rangle$ et l'énergie potentielle moyenne $\langle E_P \rangle$ d'un système. Quand il est appliqué à une molécule [2], on est conduit aux deux relations

$$(1) \qquad \langle E_K \rangle = -U - \left\langle \sum_i Q_i \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right\rangle,$$

$$(2) \qquad \langle E_P \rangle = +2U + \left\langle \sum_i Q_i \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right\rangle,$$

où U est l'énergie totale de la molécule et où les Q_i sont les coordonnées normales.

Quand toutes les dérivées premières de l'énergie vis-à-vis des coordonnées nucléaires sont nulles les deux équations précédentes se réduisent à [3] :

$$(3) \qquad \langle E_K \rangle = -U,$$

$$(4) \qquad \langle E_P \rangle = +2U.$$

Tel est par exemple le cas des molécules dans leur géométrie d'équilibre. Tel est également le cas des états de transitions [4]. Dans ce cas, si $\Delta U^{\#}$ est l'énergie d'activation, on a

$$(5) \qquad \Delta \langle E_K \rangle^{\#} = -\Delta U^{\#},$$

où $\Delta \langle E_K \rangle^{\#}$ est la variation de l'énergie cinétique moyenne entre les produits de départ et l'état de transition. Comme $\Delta U^{\#}$ est positif, il s'ensuit qu'il y a décroissance de l'énergie cinétique moyenne et partant une augmentation de la délocalisation électronique [5].

Considérons maintenant deux chemins réactionnels compétitifs d'une même réaction : il est clair que l'état de transition correspondant au chemin réactionnel passant par la plus haute barrière d'énergie sera celui qui fera intervenir le plus grand abaissement de l'énergie cinétique moyenne et par conséquent le plus grand accroissement de la délocalisation électronique.

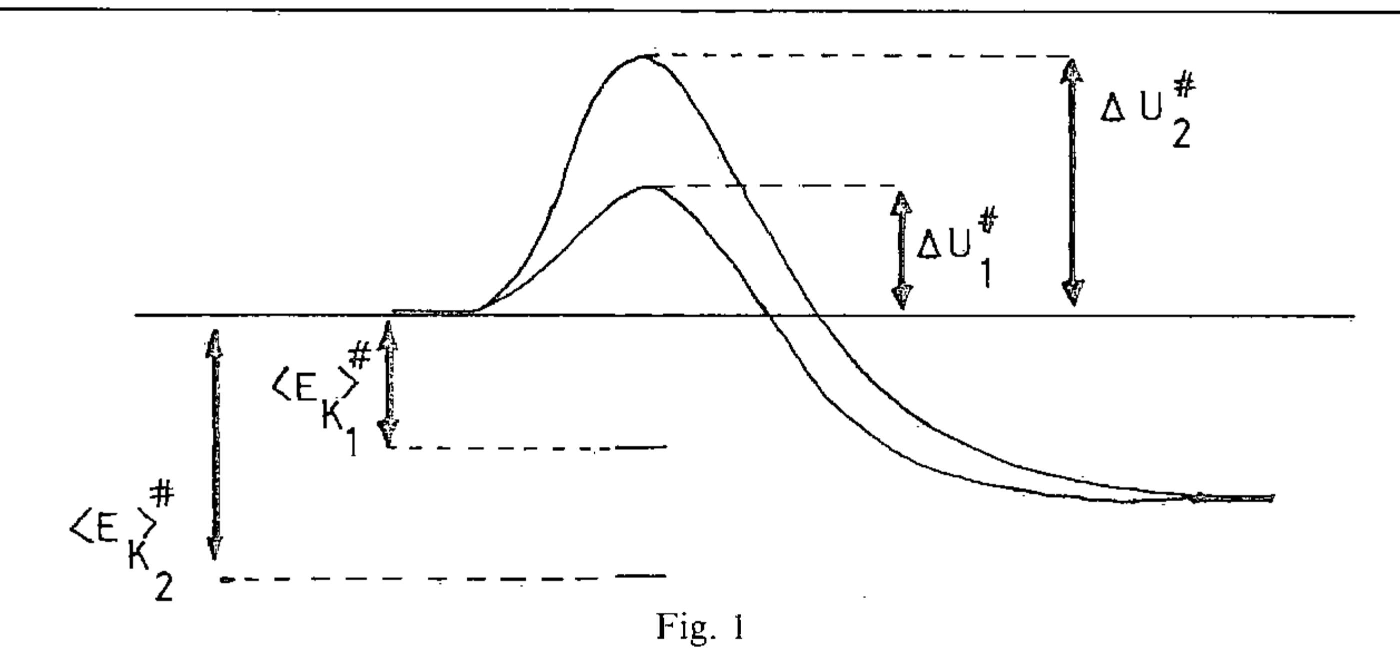


Fig. 1

Bien entendu ces considérations sont valables lorsque le chemin réactionnel favorisé passe par un état de transition aromatique tandis que le chemin réactionnel défavorisé passe par un état de transition antiaromatique [6]; pensons par exemple aux états de transitions aromatiques et antiaromatique de la transposition de Cope [7] ou bien encore aux deux

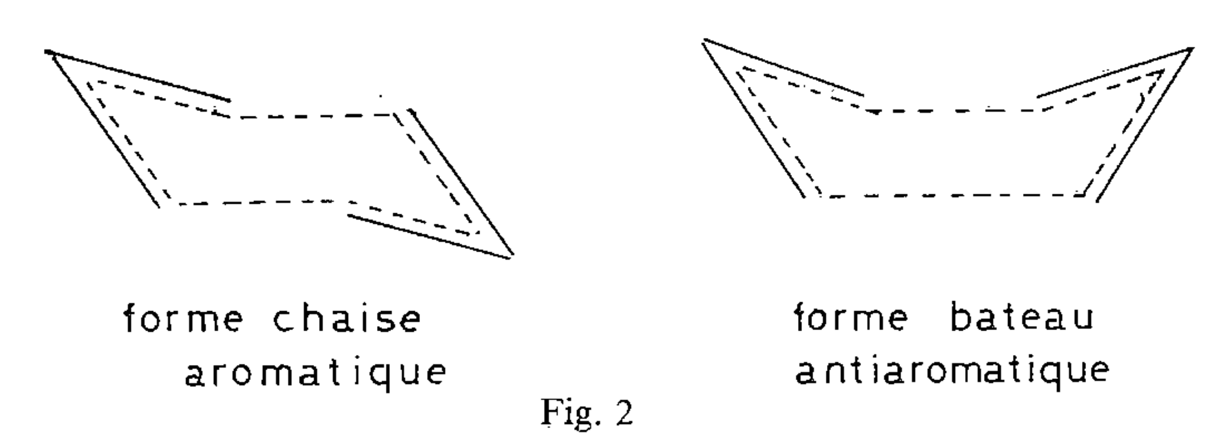


Fig. 2

modes d'ouverture aromatique (conrotatoire) ou antiaromatique (disrotatoire) de l'ouverture électrocyclique du cyclobutène, des aziridines ou des oxirannes.

Il apparaît donc que du point de vue du théorème du viriel la délocalisation électronique est plus grande dans les états de transition antiaromatiques que dans les états de transition aromatiques.

Ce résultat semble paradoxal; or nous allons voir que le théorème du viriel conduit aux mêmes conclusions lorsqu'on raisonne non plus sur des complexes activés mais sur des molécules.

Considérons d'abord une molécule aromatique comme le benzène : si dans sa géométrie d'équilibre elle est aromatique, elle perd partiellement ce caractère quand elle vibre à l'intérieur du mode B_{2u}.

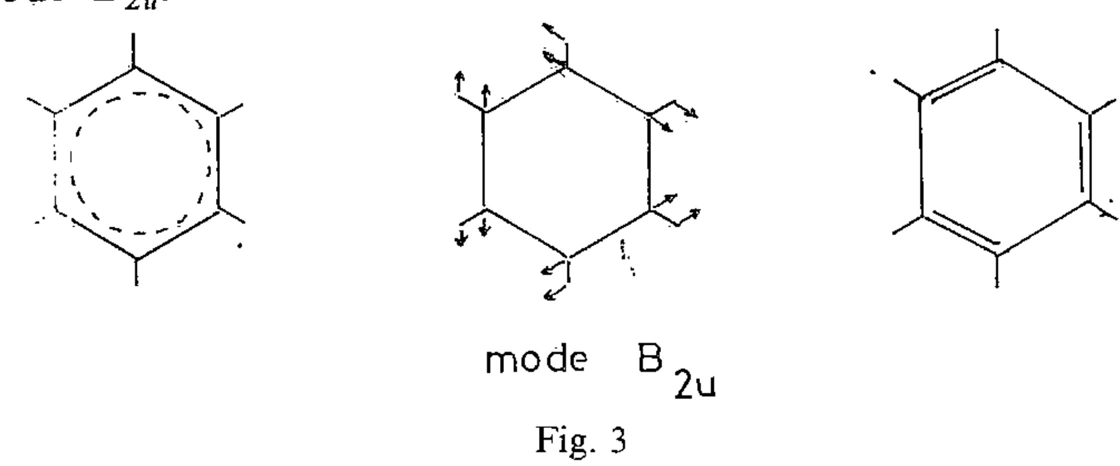


Fig. 3

Comme le produit $Q(\partial U/\partial Q)$ est toujours positif pour le mode B_{2u}, la formule (1) montre que l'énergie cinétique moyenne $\langle E_K \rangle$ du benzène doit s'abaisser lorsque l'aromaticité de la molécule est perdue à l'occasion de la vibration selon ce mode.

Il faut donc conclure que dans ce cas la perte de l'aromaticité implique un accroissement de la délocalisation électronique.

Considérons maintenant une molécule antiaromatique comme le cyclobutadiène; comme cette molécule est rectangulaire elle admet deux géométries équivalentes et lorsqu'elle passe d'une forme à l'autre elle passe par un maximum énergétique dont il est bien connu que l'instabilité est lié à l'effet pseudo Jahn-Teller [8]; si nous considérons ce maximum comme plus antiaromatique que les deux formes rectangulaires [9], il est donc clair que le cyclobutadiéne a une énergie cinétique moyenne qui est d'autant plus faible que son caractère antiaromatique est élevé.

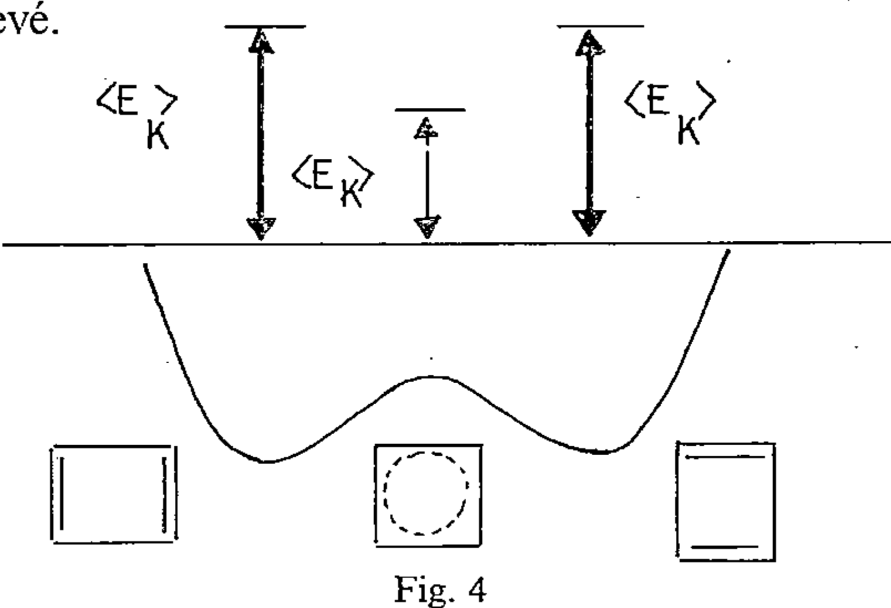


Fig. 4

Il s'ensuit donc que la délocalisation électronique augmente avec les propriétés antiaromatiques.

Des conclusions obtenues dans le cas des états de transition, du benzène et du cyclobutadiène, il semble que l'on puisse généraliser que l'énergie cinétique électronique moyenne [10] et partant la délocalisation électronique diminue lorsqu'on passe d'un système antiaromatique à un système aromatique.

Que la délocalisation électronique diminue lorsqu'on passe d'un système antiaromatique à un système aromatique peut paraître surprenant; il faut cependant remarquer que le théorème du viriel conduit à un résultat global; or une diminution globale de la délocalisation électronique peut être le résultat d'une augmentation de la délocalisation dans une direction de l'espace et d'une diminution dans les autres directions, le second terme l'emportant en valeur absolue sur le premier. Il est par exemple bien connu que dans la molécule d'hydrogène l'énergie cinétique électronique moyenne est plus grande dans la molécule que dans les atomes séparés, et que cela est dû à une augmentation des composantes de la quantité de mouvement des électrons selon la direction perpendiculaire à l'axe de la liaison, qui est supérieure à la diminution de la composante de la quantité de mouvement électronique selon l'axe de la liaison [5]. L'augmentation des composantes perpendiculaires à l'axe de la liaison est dû à un accroissement du facteur d'échelle α dans l'expression des orbitales atomiques (OA) $\exp(-\alpha r)$ qui conduit à une contraction de l'orbitale, tandis que la diminution des composantes parallèles à l'axe de la liaison peut être interprétée comme le résultat d'une interférence constructive entre ces OA ainsi préparées.

Il paraît donc raisonnable d'envisager, par analogie avec les molécules diatomiques, que lorsqu'on passe d'un système antiaromatique à un système aromatique il y a augmentation de la délocalisation électronique le long du cycle et diminution de cette délocalisation perpendiculairement au cycle, le second terme l'emportant globalement sur le premier.

Considérons par exemple le benzène dans une de ses formes du type Kékulé : statistiquement la charge nucléaire efficace sera plus grande entre les atomes doublement liés qu'entre les atomes simplement liés pour des raisons analogues à celle que l'on rencontre dans les molécules diatomiques; dans ces conditions le nuage électronique sera plus contracté au niveau des doubles liaisons qu'au niveau des simples; envisageons maintenant cette

molécule dans sa forme aromatique stable : la charge nucléaire efficace sera globalement la même entre les six liaisons équivalentes; elle sera inférieure à ce qu'elle était entre les doubles liaisons et supérieure à ce qu'elle était entre les simples; il y aura donc contraction du nuage électronique entre les liaisons simples et dilatation entre les anciennes doubles liaisons; bien entendu globalement le nuage électronique sera plus contracté que dans la forme Kékulé puisque l'énergie cinétique électronique moyenne doit avoir globalement diminué selon le théorème du viriel; mais à cette localisation électronique perpendiculaire au cycle qui résulte

Fig. 5

de la stabilisation aromatique va être associé un accroissement de la délocalisation le long du cycle qui découle du fait que les « goulots » d'étranglement du flux électrique au niveau des doubles liaisons ont été supprimés; ce phénomène est analogue à ce qu'on sait en hydraulique où il vaut mieux un tube de calibre moyen mais homogène qu'un tube de calibre important présentant des zones d'étranglement.

On pourrait bien entendu tenir un raisonnement similaire pour ce qui est des systèmes antiaromatiques et conclure que le nuage électronique globalement se dilate dans la direction perpendiculaire au cycle lorsque le caractère antiaromatique du système se renforce.

Mais si le nuage électronique est plus contracté dans le système aromatique que dans le système antiaromatique, il s'ensuit que la polarisabilité perpendiculaire au cycle est plus importante dans les systèmes antiaromatiques que dans les systèmes aromatiques; il n'est donc pas interdit d'envisager que, toutes choses étant égales par ailleurs, les raies Raman polarisées perpendiculairement au cycle devraient être plus intenses dans les systèmes antiaromatiques que dans les systèmes aromatiques.

(*) Remise le 26 novembre 1979.

[1] *Voir* par exemple S. INAGAKI et Y. HIRABAYASHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 7418.

[2] J. SLATER, *Quantum Theory of Matter*, MacGraw Hill, 1968, p. 400; P. LOWDIN, *J. Mol. Spectroscop.*, 3, 1959, p. 46.

[3] J. MURREL et K. LAIDLER, *Trans. Farad. Soc.*, 64, 1968, p. 371.

[4] P. BLAISE et O. HENRI-ROUSSEAU, *Nouv. J. Chim.*, 3, 1979, p. 369.

[5] K. RUEDENBERG, *Rev. Mod. Phys.*, 34, 1962, p. 326; W. KUTZELNIGG, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12, 1973, p. 547.

[6] M. DEWAR, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10, 1971, p. 761; H. ZIMMERMAN, *Accounts Chem. Res.*, 4, 1971, p. 272.

[7] M. DEWAR, *Tetrahedron Suppl.*, 8, 1966, p. 75; W. VON E. DOERING et W. R. ROTH, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 67.

[8] M. JAHN et E. TELLER, *Proc. Roy. Soc.*, 161 A, 1937, p. 220.

[9] R. BRESLOW, *Pure and Applied Chem.*, 28, 1971, p. 111.

[10] Du point de vue du théorème du viriel, l'énergie globale de stabilisation liée à l'aromaticité est due à un abaissement de l'énergie potentielle moyenne qui l'emporte en valeur absolue sur l'élévation de l'énergie cinétique électronique moyenne; cette stabilisation est donc en tout point analogue à celle que l'on rencontre dans le cas de la liaison chimique.

Institut des Sciences exactes, Département de Chimie, Université d'Oran, Es-Senia, Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Mutarotation de quelques amines dérivées de l'hydroxyméthylène-2 bornanone-3.* Note (*) de **Francis Labruyère** et **Charles Bertrand**, transmise par Georges Champetier.

La mutarotation de quelques amines primaires et secondaires dérivées de l'hydroxyméthylène-2 bornanone-3 est expliquée par l'existence d'une isomérie E-Z. Dans le cas de la bornanone-2 ce phénomène n'est rencontré que pour les amines primaires.

Mutarotation exhibited by some primary and secondary amines derived from 2-hydroxymethylene 3-bornanone, is explained by the existence of a Z-E isomerism. In the case of 2-bornanone this phenomenon has been observed for primary amines only.

Les produits de condensation de quelques amines avec la (+) hydroxyméthylène-3 bornanone-2 ont été étudiés par divers auteurs : Claisen [1], Pope et Read [2], Staudinger [3] et plus récemment Jensen et Larsen [4].

Une variation du pouvoir rotatoire en fonction du temps a été signalée par certains d'entre eux. Pope et Read expliquent cette mutarotation par l'existence d'un équilibre isodynamique dans le cas des amines primaires. De leur côté Jensen et Larsen signalent une isomérie de type E-Z pour ces mêmes amines.

MUTAROTATION. — Dans ce travail nous nous sommes proposé d'étudier l'incidence d'un environnement différent du groupement énamine sur la mutarotation de composés issus de la condensation d'amines primaires et secondaires sur le composé hydroxyméthylénique d'une cétone isomère, la bornanone-3. Ces composés ont été obtenus en faisant réagir à froid (12 h) des solutions alcooliques ou benzéniques d'amines et d'hydroxyméthylène-2 bornanone-3.

O, C—OH, H + RNHR' ⟶ O, C—N(R)(R'), H + H_2O

Le tableau I montre que toutes les aminométhylène-2 bornanones-3 décrites évoluent alors que leurs homologues de la bornanone-2 ne présentent ce phénomène que s'ils dérivent d'amines primaires comme l'avaient prévu et montré Pope et Read.

TABLEAU I

	Temps (jours)			
$[\alpha]_D^{20}$ (°)	0	1	10	25
I	– 218	– 217	– 212	– 210
II	– 109	– 111	– 138	– 140
III	– 142	– 151	– 151	– 161
IV	– 163	– 159	– 149	– 139
V	– 132	– 130	– 123	– 121

(I), aminométhylène-2 bornanone-3 (R = R' = H); (II), méthylaminométhylène-2 bornanone-3 (R = H, R' = CH_3); (III), éthylaminométhylène-2 bornanone-3 (R = H, R' = C_2H_5); (IV), diméthylaminométhylène-2 bornanone-3 (R = R' = CH_3); (V), diéthylaminométhylène-2 bornanone-3 (R = R' = C_2H_5).

L'existence d'une isomérie de type E-Z permet d'expliquer l'évolution des deux sortes d'énaminocétones. Les deux isomères préexistent déjà en solution; en effet les spectres de RMN au temps $t = 0$, pour les dérivés de la bornanone-3 issus d'amines primaires ou secondaires, présentent deux pics entre 5,6 et $6,8.10^{-6}$, correspondant au proton éthylénique des formes Z et E. Dans le cas de la bornanone-2 ces deux pics n'existent que pour les composés obtenus à partir d'amines primaires. Signalons de plus que, dans le cas des amines primaires étudiées ici, l'hydrogène non substitué provoque un dédoublement de ce proton éthylénique (J = 12 Hz).

Z ⇌ E

Rappelons que nous avons montré l'existence de cette isomérie dans un précédent travail sur les arylidène-2 bornanones-3 ([6], [7]) alors qu'elle est absente dans les homologues de la bornanone-2 pour des raisons stériques.

Dans le cas des composés II, III, IV et V, l'isomérisation a lieu vers le composé de configuration Z. Par chauffage dans le dioxanne (10 h) l'évolution est plus rapide et la proportion de Z augmente de 10 % environ. L'évolution de la diméthylaminométhylène-2 bornanone-3 (IV) est quasi complète après 5 h de chauffage dans l'hexane et permet d'isoler l'isomère Z à l'état pur : F (°C) = 113, $[\alpha]_D^{20} = -139°$

Pour les composés II, III et V, nous n'avons pas pu séparer les deux stéréoisomères par CPV par suite, très probablement, d'une instabilité de ces composés à une température supérieure à 200°C. Nous donnons donc les pourcentages établis par RMN dès la mise en solution

II : $[\alpha]_D^{20} = -109°$, E (24 %), Z (76 %);

III : $[\alpha]_D^{20} = -142°$, E (23 %), Z (77 %);

V : $[\alpha]_D^{20} = -132°$, E (35 %), Z (65 %).

Quant à l'aminométhylène-2 bornanone-3 (I), le spectre de RMN établi avant ou après évolution ne permet de déceler qu'une seule forme (Z vraisemblablement), F (°C) = 102, $[\alpha]_D^{20} = -218°$

Remarque. — La stabilité de toutes ces énaminocétones s'est avérée bonne pendant la durée des mesures comme en ont témoigné les spectres de RMN. Toutefois après 30 jours, les solutions des composés I, II et III ont présenté quelques anomalies quant aux résultats de l'analyse élémentaire qui a révélé notamment la présence de produits d'oxydation.

MÉCANISME. — Cette isomérisation peut s'expliquer par la délocalisation des électrons du système énamine.

E ⟷ ⇌ Z

Ce mécanisme a pu être confirmé par l'absence de toute évolution en présence d'acide trifluoroacétique.

A titre comparatif nous montrons dans le tableau II la mutarotation des méthyl-aminométhylène bornanones-2 et -3 avec ou sans acide.

TABLEAU II

$[\alpha]_D^{20}$ Méthylaminométhylène-3 bornanone-2			$[\alpha]_D^{20}$ Méthylaminométhylène-2 bornanone-3	
CCl_4 + F_3CCOOH (°)	CCl_4 (°)	Temps (jours)	Dioxanne + F_3CCOOH (°)	Dioxanne (°)
+ 206	+ 206	0	− 109	− 109
+ 204	+ 165	1	− 110	− 111
+ 206	+ 99	10	− 110	− 138
+ 205	+ 22	25	− 109	− 140

Bien que toutes nos énaminocétones aient présenté le même phénomène, la stabilité des deux stéréoisomères et leur vitesse d'évolution semblent très dépendantes de la nature des substituants sur l'azote et de la polarité du solvant. Une étude est en cours pour préciser l'influence de ces deux facteurs.

(*) Remise le 16 juillet 1979, acceptée après révision le 7 janvier 1980.

[1] L. CLAISEN, *Liebigs Ann.*, 281, 1894, p. 314.
[2] W. J. POPE et S. READ, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 176.
[3] H. STAUDINGER et N. KON, *Ann.*, 384, 1911, p. 131.
[4] H. P. JENSEN et E. LARSEN, *Acta. Chem. Scand.*, A 29, 1975, p. 157.
[5] H. P. JENSEN et E. LARSEN, *Gazz. Chimica. Ital.*, 107, 1977, p. 145.
[6] F. LABRUYÈRE et Ch. BERTRAND, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 664.
[7] F. LABRUYÈRE et Ch. BERTRAND, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 673.

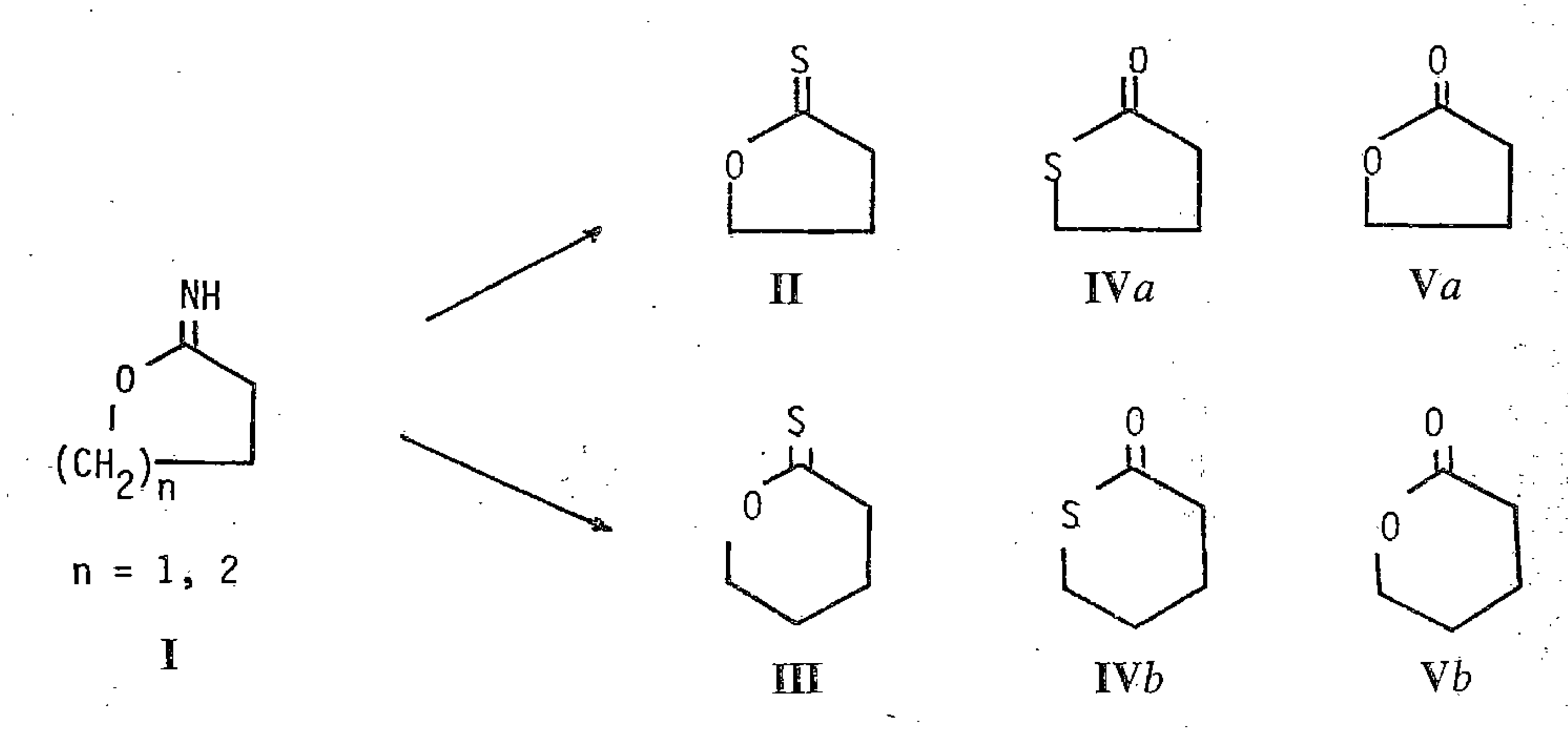
Laboratoire de Chimie des Terpènes,
Université Paul-Sabatier, 118, *route de Narbonne,* 31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Sur la préparation et la réactivité de la tétrahydrofurannethione-2 et de la tétrahydropyrannethione-2.* Note (*) de **Catherine Davrinche, Jean-Daniel Brion** et **Pierre Reynaud**, présentée par Henri Normant.

Le chlorhydrate de tétrahydrofurannimide-2 et le chlorhydrate de tétrahydropyranimide-2, conduisent, en présence de sulfure d'hydrogène, à la tétrahydrofurannethione-2 et à la tétrahydropyrannethione-2. Par action de divers agents nucléophiles aminés et dans certaines conditions opératoires, on obtient, à partir de la tétrahydrofurannethione-2, des amidines, thioamides et dérivés de la tétrahydrofurannone-2 oxime dont la stéréochimie a été discutée.

The tetrahydrofuran-2-imide hydrochloride and the tetrahydropyran-2-imide hydrochloride lead to tetrahydrofuran-2-thione and tetrahydropyran-2-thione with hydrogen sulfide. With different nucleophilic agents under particular experimental conditions, we obtain, with tetrahydrofuran-2-thione, amidines, thioamids and derivatives of the 2-tetrahydrofuranone oxime, the stereochemistry of which is discussed.

La préparation et la réactivité des thioesters de O-alkyle aliphatiques et aromatiques ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux dans notre laboratoire sur le plan fondamental ([1] à [8]) et sur celui de leur application à la chimie thérapeutique. Il était intéressant dans ces deux domaines de porter notre attention sur les analogues cycliques **II** et **III** possédant la structure tétrahydrofurannique et pyrannique.



Pour obtenir ces thionlactones, encore non décrites, nous avons mis en œuvre la réaction du sulfure d'hydrogène sur les imidoesters cycliques en présence de pyridine [1].

L'isolement de ces imidoesters **I** sous forme de base s'étant révélé impossible par suite de leur trimérisation en tri-(ω-hydroxyalkyl)-2.4.6 triazines-1.3.5 [9], nous les avons formés et fait réagir *in situ* en ajoutant à froid à la suspension cristalline de 1 mole de chlorhydrate d'imidoester **I** — obtenu par saturation des ω-hydroxynitriles avec de l'acide chlorhydrique anhydre — une solution de 2 moles de sulfure d'hydrogène dans la pyridine additionnée de 1 mole de triéthylamine.

La tétrahydrofurannethione-2 **II** bout à 108°C sous 16-17 torr; la tétrahydropyrannethione-2 **III** à 90°C sous 0,5 torr; les rendements en produits purs — 47 et 40 % respectivement — s'expliquent par la formation de produits secondaires tels que les thiol-lactones **IV** et les lactones **V** que l'on caractérise, après chromatographie sur colonne de gel de silice du produit distillé, par leurs spectres infrarouges.

La réactivité des thionlactones vis-à-vis des agents nucléophiles est analogue à celle des thioesters de O-alkyle. Chauffée avec un mélange équimoléculaire d'ammoniac et de chlorure d'ammonium en solution éthanolique (3,7), la tétrahydrofurannethione-2 **II**

conduit au chlorhydrate d'hydroxy-4 butyramidine **VI** transformé en toluènesulfonate moins hygroscopique ($C_4H_{10}N_2O$, $C_7H_8O_3S$, F 117°C, Rdt 86 %, Infrarouge : 3 340, 1 690 et 1 040 cm^{-1}).

$$\text{(thiolactone)} + NH_3 + NH_4Cl \longrightarrow HOCH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}C(=NH)NH_2,\ HCl + H_2S$$

VI

En absence de solvant, les diamines telles que la diméthyléthylènediamine et l'éthylènediamine conduisent aux thioamides correspondants : N-(diméthylamino-2' éthyl) hydroxy-4 thiobutyramide **VII** et N,N'-bis (hydroxy-4 thiobutyramido) éthylènediamine **VIII** (tableau I).

TABLEAU I

$$\text{(thiolactone)} + NH_2CH_2CH_2\text{-}X \xrightarrow[\text{solvant}]{\text{sans}} HO\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}C(=S)NHCH_2CH_2\text{-}Y$$

	X, Y	Formule brute	F (°C)	Rdt (%)	Infrarouge (cm^{-1})
VII	X = N $(CH_3)_2$, Y = N $(CH_3)_2$	$C_8H_{18}N_2OS$	49-50	74	3 600, 3 300; 1 510, 1 470
VIII	X = NH_2; Y = NH – C (S) – $(CH_2)_3$OH	$C_{10}H_{20}N_2O_2S_2$	106	89	3 300, 1 570; 1 465, 1 005

Contrairement aux diamines précédentes, l'attaque de l'hydroxylamine et de la O-benzylhydroxylamine n'ouvre pas le cycle, mais s'accompagne d'une élimination de sulfure d'hydrogène conduisant ainsi à des dérivés oximiques : tétrahydrofurannone-2 oxime **IX** et son dérivé O-benzylé **X**, tétrahydropyrannone-2 oxime **XI** (tableau II).

TABLEAU II

$$\text{(thiolactone, } (CH_2)_n) + H_2N\text{-}OX \longrightarrow \text{(lactone oxime, } (CH_2)_n\text{, C=N}\sim\text{O-X)} + H_2S$$

	n, X	Formule brute	Isomère	F (°C) ou $É_{Torr}$	Rdt (%)	Infrarouge (cm^{-1})
IX	n = 1; X = H	$C_4H_7NO_2$	Z	95	91	3 585, 3 320, 1 665
X	n = 1; X = $CH_2C_6H_5$	$C_{11}H_{13}NO_2$	Z + E (90/10)	115-120$_{0,1}$	76	1 665
XI	n = 2; X = H	$C_5H_9NO_2$	Z	106-107	82	3 580, 3 300; 1 665

Grâce à la RMN ^1H et ^{13}C, nous avons pu en déterminer la configuration absolue. Les résultats précédemment obtenus avec les analogues aliphatiques et aromatiques : carbohydroximates d'alkyle et O-alkylcarbohydroximates d'alkyles **XII** [10], nous ont permis

de noter une différence importante de déplacements chimiques des protons du méthylène de l'éthoxyle dans les isomères **E** et **Z** ($\delta_Z - \delta_E = 0,33.10^{-6}$ pour X = H; $\delta_Z - \delta_E = 0,15.10^{-6}$ pour $X = CH_2C_6H_5$). De même pour les composés **XII** dans lesquels $X = CH_2C_6H_5$,

R-C(=N-O-X)OCH$_2$CH$_3$ **XII** R = alkyle, aryle, arylalkyle; X = H, $CH_2C_6H_5$

XIII

la différence de déplacements chimiques des protons du méthylène benzylique observée pour chaque stéréoisomérie ($\delta'_Z - \delta'_E = 0,11.10^{-6}$) apporte un critère supplémentaire dans l'attribution des configurations.

Fig. 1. — Déplacements chimiques des protons (parties par million).

XIII *a* **Z** ($X = CH_2C_6H_5$) **XIII** *b* E ($X = CH_2C_6H_5$) **XIII** *c* Z (X = H)

Ainsi qu'il est mentionné sur la figure 1, nous remarquons une différence appréciable de déplacements chimiques entre les protons des méthylènes en 5 ($\delta = 0,10.10^{-6}$) et ceux des méthylènes en 6 ($\delta = 0,05.10^{-6}$) chez les stéréoisomères Z et E de **XIII**. En raisonnant par analogie avec les résultats observés pour les carbohydroximates d'alkyle **XII**, nous avons pu effectuer les attributions et en déduire les configurations.

Par ailleurs, le déblindage des protons du méthylène en 5 du composé **XIII** *c* (X = H), comparés à ceux de **XIII** *a* et *b* ($X = CH_2C_6H_5$), ne peut s'expliquer que par une stéréochimie de type Z (10), la formation d'une liaison hydrogène accentuant le phénomène. Un argument supplémentaire nous est apporté par la RMN ^{13}C : en effet, les spectres montrent que les déplacements chimiques des carbones du cycle tétrahydrofurannique sont identiques dans les composés **XIII** *c* et **XIII** *a* Z (tableau III).

TABLEAU III

Composés	Déplacements chimiques du ^{13}C (parties par million)							
	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C_6H_5		
XIII *a* **Z** ($X = CH_2C_6H_5$).....	159,3	26,2	23,4	72,0	75,9	128,2 (*o*, *m*)	127,6 (*p*)	138,2
XIII *c* (X = H)..............	160,5	26,2	23,8	72,2	–	–	–	–

On pouvait s'attendre pour **XIII** *c*, dans le cas d'une stéréochimie de type E, à une modification importante du déplacement chimique du carbone 3; on connaît la sensibilité de la RMN du ^{13}C à l'encombrement stérique particulièrement évident lorsqu'on passe de **XIII** *c* (X = H) à **XIII** *b* ($X = CH_2C_6H_5$).

(*) Remise le 14 janvier 1980.

[1] P. Reynaud et R. C. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2999.
[2] P. Reynaud, R. C. Moreau et J. P. Samama, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3623.
[3] P. Reynaud, R. C. Moreau et J. C. Tetard, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 665.
[4] P. Reynaud et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1739.
[5] P. Reynaud, R. C. Moreau et P. Fodor, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 632.
[6] P. Reynaud, Phan Chi Dao et A. Ismaili, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 432.
[7] P. Reynaud, J. D. Brion et G. Menard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 301.
[8] P. Reynaud, R. C. Moreau, P. Bourrinet, B. Maziere et A. Quevauviller, *Bull. Chimie thér.*, 1967, p. 25.
[9] H. Nohira, Y. Nishikawa, Y. Furuya et T. Nukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38, 1965, p. 897.
[10] J. D. Brion, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris-VI, 1977.

U.E.R. de Chimie thérapeutique, Faculté de Pharmacie,
Laboratoire de Pharmacie chimique,
rue Jean-Baptiste-Clément, 92290 Châtenay-Malabry.

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Le cours stérique des éliminations conjuguées 1.4 concertées, dans les cycles insaturés à cinq, six et sept chaînons.* Note (*) de **Edmond Toromanoff**, présentée par Léon Velluz.

L'analyse conformationnelle dynamique des éliminations conjuguées 1.4, à l'aide de la notation des angles de torsion, permet d'interpréter les résultats expérimentaux en séries cyclohexénique et cyclohexadiénique et de prévoir le cours stérique de telles réactions en séries cyclopenténique et cycloheptènique.

Dynamic conformational analysis of concerted, 1.4 conjugate elimination reactions, using the torsion angle notation allows an interpretation of the experimental results in the cyclohexene (anti *and* syn) *and cyclohexadiene (only* syn) *series and a prediction of the steric course in the cyclopentene (only* syn) *and cycloheptene* (syn *and* anti) *series.*

En série cyclohexénique le cours stérique des éliminations conjuguées 1.4, réalisables à température modérée et pouvant être considérées comme plus ou moins concertées, fait encore aujourd'hui l'objet d'un débat [1]. Selon certaines prévisions théoriques qui ne tiennent pas suffisamment compte de la capacité de déformation mécanique des composés cycliques, les éliminations conjuguées 1.4 concertées devraient suivre une stéréochimie *syn* prépondérante ou exclusive : les deux fragments allyliques éliminés devraient

Fig. 1

être *cis* l'un par rapport à l'autre [2]. Cependant, d'après les données de la littérature, il existe des cas d'élimination *syn* et *anti* tel celui de la figure 1, concernant la formation d'acide chorismique à partir d'un dérivé d'acide shikimique : l'hydrogène éliminé du carbone-6 est *trans* par rapport au groupe partant phosphate [3].

En série cyclopenténique et cycloheptènique il y a peu de données expérimentales précises concernant les éliminations conjuguées 1.4 concertées.

Fig. 2

Pour tenter d'éclaircir cette question nous avons eu recours à l'analyse conformationnelle dynamique à l'aide de la notation des angles de torsion [4] en opérant de la manière suivante. Nous avons admis, comme hypothèse de base, que les deux groupes allyliques éliminés (X et Y dans les figures 2 à 8) doivent avoir, tous les deux, l'orientation axiale sur la conformation réactive conduisant au produit primaire final diénique-1.3,

pour satisfaire au principe du maintien du recouvrement des orbitales au cours de la réaction. Dans les figures 2 à 8, satisfaisant à cette exigence stéréoélectronique, le groupe partant X peut être un halogène, un ester ou un dérivé d'hydroxyle et Y un hydrogène ou un carboxyle [5].

Fig. 3

Fig. 4

Cette analyse nous amène à distinguer le cas des dérivés cyclohexéniques de celui des dérivés cyclohexadiéniques 1.4 qui, eux, ne peuvent donner lieu qu'à l'élimination concertée *syn* (*fig.* 2), en bon accord avec les résultats expérimentaux [6].

En série cyclohexénique, deux cas se présentent suivant que les groupes ou atomes X et Y, participant à l'élimination conjuguée 1.4, sont en *cis* ou en *trans* l'un par rapport à l'autre sur la forme réactive du cyclohexène.

Lorsque X et Y sont *cis* (*fig.* 3), les deux formes réactives les plus probables sont les formes 1.3-diplanaires, représentées sur la figure 3, plutôt que le bateau, généralement, d'énergie plus élevée que les formes 1.3-diplanaires [7]. A partir des formes 1.3-diplanaires l'élimination conjuguée par voie thermique paraît réalisable, probablement à travers un état de transition d'énergie modérée : l'évolution d'une forme réactive initiale vers un intermédiaire 1.3-diplanaire, puis vers le diène-1.3 final représentant une autre forme 1.3-diplanaire, s'accompagne d'une certaine déformation de la conformation initiale. On peut noter que dans de telles conformations 1.3 et 1.4-diplanaires les interactions

stériques de type 1.4 jouent un rôle important car les substituants X et Y sont proches dans l'espace. En particulier si X comporte un groupe carbonyle ($X = OCO - CH_3$, $Y = H$, *fig.* 3) une interaction attractive du carbonyle de l'acétate avec l'hydrogène ne peut être exclue et elle serait de nature à favoriser ce type d'élimination thermique concertée (*cf.* exemple de la figure 4 [8]).

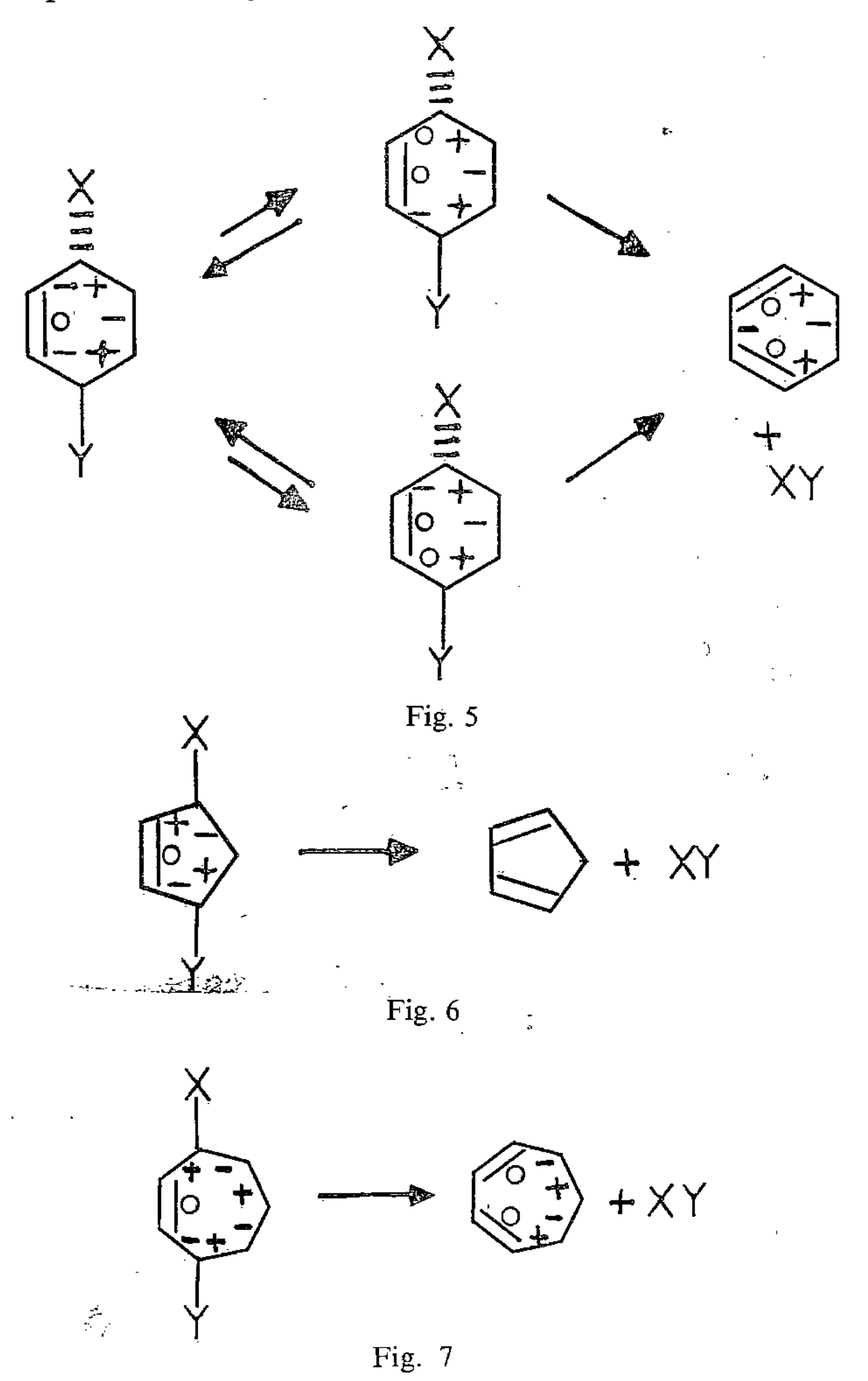


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Lorsque X et Y sont *trans*, les formes réactives, satisfaisant à la condition d'axialité pour X et Y, peuvent être soit la forme demi-chaise, soit les formes 1.2-diplanaires (*fig.* 5) à partir desquelles une élimination concertée *anti* conduit au diène-1.3 final, à travers un état de transition, apparemment de faible énergie si l'on en juge par la faible déformation conformationnelle qui accompagne le passage de la forme 1.2-diplanaire de faible énergie à la forme primaire finale 1.3-diplanaire.

Les deux processus d'élimination conjuguée *syn* et *anti* paraissent donc tous deux compatibles stéréoélectroniquement avec un mécanisme de réaction plus ou moins concerté. Les niveaux énergétiques relatifs des états de transition correspondants ne semblent pas très différents même si le processus *anti* paraît conformationnellement plus favorable que le processus *syn*.

En série cyclopenténique (*fig.* 6), l'élimination conjuguée 1.4 de X et Y sur la forme enveloppe de faible énergie fait, nécessairement, intervenir deux substituants *syn*-axiaux et, en conséquence, dans l'hypothèse d'une réaction thermique concertée, la *syn*-élimination doit être prépondérante sinon exclusive [9].

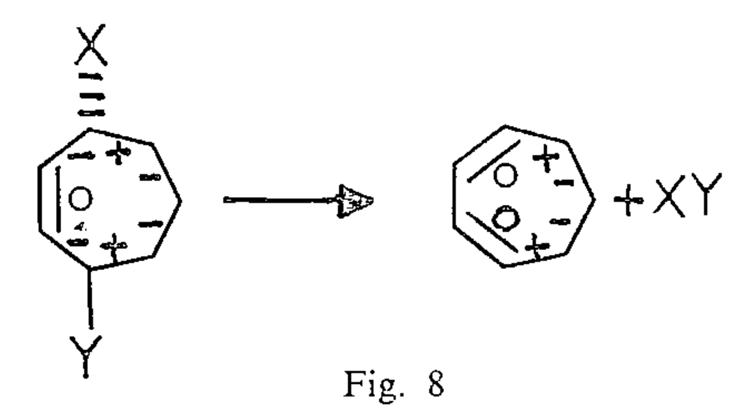


Fig. 8

Enfin en série cycloheptenique, comme en série cyclohexénique, deux cas se présentent suivant la disposition relative *cis* ou *trans* de X et Y.

L'élimination concertée peut être *syn* à partir de la forme chaise de basse énergie qui correspond à un cycloheptène ayant les deux substituants X et Y *syn*-axiaux (*fig.* 7) : on aboutit au cycloheptadiène-1.3 [10], sous une forme semi-plane de faible énergie, probablement à travers un état de transition lui-aussi de faible énergie.

L'élimination concertée peut être *anti*, à partir de la forme twist du cycloheptène, ayant les deux substituants *trans*-diaxiaux, pour aboutir à une forme twistée du cycloheptadiène-1.3 d'énergie modérée (*fig.* 8). L'énergie de la conformation twist, apte à réagir, est alors peu différente de celle de la conformation chaise [11].

Sur la base de ces deux chemins réactionnels, pour l'élimination conjuguée 1.4 par voie thermique en série cycloheptenique, la *syn*-élimination devrait être préférée à l'*anti*-élimination, les deux processus étant possibles.

En conclusion, à l'aide d'hypothèses simples, l'analyse conformationnelle dynamique avec la notation des angles de torsion permet d'interpréter les résultats obtenus dans les séries cyclohexénique et cyclohexadiénique. Elle permet, en outre, de prévoir la possibilité de *syn*- ou d'*anti*-élimination conjuguée 1,4 en série cycloheptenique avec préférence pour la *syn*-élimination, et une stéréospecificité d'élimination conjuguée *syn* pour les dérivés du cyclopentène.

(*) Remise le 7 janvier 1980.

[1] Discussion et références concernant les éliminations conjuguées 1.4 dans l'article de B. GANEM (Tetrahedron Report n° 29) *Tetrahedron*, 34, 1978, p. 3361.

[2] (*a*) K. FUKUI, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 39, 1966, p. 2166; *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2427; (*b*) N. T. ANH, *Chem. Commun.*, 1968, p. 1089;

[3] (*a*) R. K. HILL et G. R. NEWKOME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5893; (*b*) D. K. ONDERKA et H. G. FLOSS, *ibid*, 91, 1969, p. 5894; H. G. FLOSS, D. K. ONDERKA et M. CARROL, *J. Biol. Chem.*, 247, 1972, p. 736.

[4] E. TOROMANOFF et R. BUCOURT, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3523.

[5] A. RUTTIMAN, A. WICK et A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta*, 58, 1975, p. 153.

[6] (*a*) I. FLEMING et E. WILDSMITH, *Chem. Commun.*, 1970, p. 223; (*b*) S. J. CRISTOL, *Accounts Chem. Res.*, 4, 1971, p. 393; (*c*) R. K. HILL et M. G. BOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 637.

[7] R. BUCOURT, *Topics in Stereochemistry*, N. L. ALLINGER et E. L. ELIEL, éd., Wiley-Interscience, 8, 1974, p. 159 (*voir* p. 184).

[8] J. C. KNIGHT, D. I. WILKINSON et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 790.

[9] F. A. L. ANET et F. LEYENDECKER *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 156.

[10] (*a*) G. FAVINI, C. RUBINO et R. TODESCHINI, *J. Mol. Struct.*, 1977, p. 306; (*b*) J. KAO et N. L. ALLINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 984.

[11] La différence d'énergie entre forme chaise et forme twist du cycloheptène serait de l'ordre de 0,5 kcal/mol d'après N. L. ALLINGER et J. T. SPRAGUE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5734.

Centre de Recherches Roussel Uclaf, 102, *route de Noisy*, 93230 *Romainville*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Variation de l'adsorption des alcools liquides (méthanol-éthanol) par les tamis moléculaires de type* A *en fonction de leur teneur en potassium.* Note (*) de **Rachida Becila, Jacques Jose** et **Jean-Maurice Vergnaud,** présentée par Paul Laffitte.

L'influence de la teneur en potassium des tamis moléculaires de type A est déterminée vis-à-vis de l'adsorption d'alcools en phase liquide, comme le méthanol et l'éthanol. Des isothermes d'adsortion sont réalisées à 25°C en utilisant des solutions benzéniques de chacun de ces alcools. Le régime de l'agitation est turbulent. Une sélectivité de l'adsorption est mise en évidence. Ainsi, un taux d'échange de 45 % du sodium en potassium permet au tamis moléculaire une adsorption presque complètement sélective du méthanol.

The effect of potassium exchange for sodium on molecular sieves of type A was correlated with their adsorptive properties for liquid alcohols such as methanol and ethanol. Adsorption isotherm were obtained for each liquid alcohol in benzene solution. The flow stirring was turbulent. A selectivity for these adsorptions was pointed out. A molecular sieve, the K percent of which was about 45, *is found to have a near by complete selective adsorption for methanol.*

INTRODUCTION. — L'étude de la variation des propriétés sorptives des tamis moléculaires de type A en fonction du pourcentage de sodium échangé avec du potassium, a été réalisée le plus souvent avec des adsorbats gazeux ([1] à [6]). Nous avons, nous-mêmes, précisé cette variation vis-à-vis de vapeurs d'alcools comme le méthanol et l'éthanol [7].

Cependant, en considérant l'aspect théorique et industriel, il nous a paru intéressant de déterminer la variation des propriétés sorptives avec le pourcentage de potassium échangé, vis-à-vis de ces mêmes alcools, lorsqu'ils sont en phase liquide. Les isothermes d'adsorption ont été déterminées pour le méthanol et l'éthanol en solution benzénique.

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — Les tamis moléculaires utilisés sont constitués par des cubes dont l'arête moyenne est de 6 μ. Ils sont agglomérés avec un liant (20 % en poids), et se présentent sous la forme de grains (40-60 mesh).

Les échanges d'ions Na-K sont réalisés en utilisant des solutions aqueuses de KCl, et les analyses sont effectuées à la fois sur les solutions d'échange et sur les tamis moléculaires par spectrométrie d'absorption atomique, en utilisant une méthode classique décrite antérieurement [7].

L'adsorption est réalisée dans un réacteur de 100 cm^3, en maintenant une agitation. Le nombre de Reynolds caractérisant l'agitation étant de l'ordre de 4 000, le régime est turbulent.

Les tamis moléculaires sont préalablement déshydratés à 250°C pendant 4 h sous vide, puis trempés dans la solution benzénique d'alcool (2 % d'alcool).

Le dosage de l'alcool est réalisé par réfractométrie (réfractomètre « Jena » avec une lampe au sodium) sur de petits échantillons de solutions extraits à l'aide d'une seringue de 100 μl.

La masse de tamis moléculaire déshydraté est égale à 375 mg, et elle contient 20 % d'agent liant. La quantité de benzène est égale à 2 g.

ISOTHERMES D'ADSORPTION. — Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à 25°C pour différents tamis moléculaires ayant des taux d'échange de potassium différents (zéolithe 4 A, K 10 %, K 25 %, K 45 %) :

$$\frac{M_c}{M_\infty}=\frac{b.c}{1+b.c},$$

dans laquelle : M_c représente le pourcentage d'alcool adsorbé (exprimé en pourcentage pondéral de tamis moléculaire déshydraté), lorsque le pourcentage d'alccol à l'équilibre restant dans la solution est C (exprimé en pourcentage pondéral de tamis moléculaire déshydraté).

TABLEAU I

Masse de l'alcool adsorbé en fonction de la masse en solution, à l'équilibre.

	METHANOL			ETHANOL		
	% adsorbé	% équilibre	Concentration	% adsorbé	% équilibre	Concentration
Tamis 4 A	3,13	0,2	0,3 g/l	2,66	0,66	1
	6,16	0,5	0,75	4,66	2	3
	11,6	1,7	2,55	6,6	3,66	5,5
	13,66	3	4,5	9	7,66	11,5
	15	5	7,5	10	10	15
	15,9	7,5	11,25	10,8	12,5	18,75
Tamis 4 A K 10 %	3,13	0,2	0,3	2,33	1	1,5
	6	0,66	1	4	2,66	4
	8,33	1,66	2,5	5,33	4,6	6,9
	11,66	5,3	7,95	7,66	9	13,5
	13	7,6	11,4	8,39	11,33	17
	13,3	10	15	9	14,33	21,5
Tamis 4 A K 25 %	2	1,33	2	1,66	1,70	2,55
	4	2,66	3	3	3,6	5,4
	5,6	4,3	6,45	5,3	8,3	12,45
	8	8,7	13,05	6	10,7	16
	9	11	16,5	6,6	13,3	20
	9	14,3	21,45	6,6	16,7	25
Tamis 4 A K 45 %	1,33	2	3	0,6	2,7	4
	2,3	4,3	6,45	1	5,7	8,55
	4	9,3	14	1	10	15
	4,6	12	18	1	14	21
	5	15	22,5			
	5	18,3	27,45			

M_∞ représente le pourcentage maximal d'alcool adsorbé.

Dans le tableau I sont portées les valeurs de M_c en fonction de C pour les différents tamis moléculaires, ainsi que les valeurs des concentrations des solutions benzéniques d'alcool en équilibre (g/l).

TABLEAU II

Valeurs de b des tamis moléculaires.

% K échangé	4 A	10 %	25 %	45 %
Méthanol	1,4	0,95	0,4	0,15
Éthanol........	0,35	0,3	0,2	–

Dans le tableau II, nous avons réuni les valeurs du coefficient b de l'équation de Langmuir.

Ces valeurs montrent le rôle important joué par le pourcentage de potassium échangé sur les propriétés sorptives des tamis moléculaires vis-à-vis du méthanol et de l'éthanol en phase liquide.

(*) Remise le 17 décembre 1979.

[1] D. W. BRECK, W. G. EVERSOLE, R. M. MILTON, T. B. REED et T. L. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5963.

[2] P. L. WALKER, L. G. AUSTIN et S. P. NANDI, *Chem. Phys. Carbon*, 2, 1966, p. 257.

[3] R. M. BARRER, L. V. C. REES et D. J. WARD, *Proc. Roy. Soc.*, London, 273, 1963, p. 180.

[4] R. M. BARRER et W. M. MEIER, *Trans. Farad. Soc.*, 1958, p. 74.

[5] T. B. REED et D. W. BRECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 59.

[6] T. L. THOMAS, *Proc 6th. World Petrol. Congress III*, 1963, p. 115.

[7] R. MAACHI, M. J. BOINON et J. M. VERGNAUD, *J. Chim. Phys.*, 75, 1978, p. 116.

21, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42023 *Saint-Etienne Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude thermodynamique de la transformation* $\alpha \rightleftarrows \beta$ *du monosulfure de nickel.* Note (*) de **Michèle Dubusc**, **Yvon Claire** et **Jacques Rey**, présentée par Paul Laffitte.

Les études calorimétriques et potentiométriques ont permis de déterminer les caractéristiques thermodynamiques des transitions $\alpha \rightleftarrows \beta$ du monosulfure de nickel et $\alpha \rightarrow \beta$ de Ni_7S_6.

The thermodynamic characteristics of the $\alpha \rightleftarrows \beta$ *transitions of nickel monosulfide and* Ni_7S_6 *have been determined by calorimetry and potentiometry.*

INTRODUCTION. — La phase « haute température » du monosulfure de nickel dite phase α de ce composé dimorphe est caractérisée par une structure hexagonale type NiAs $P\,6_3/mmc$ propre à de nombreux monochalcogénures de métaux de transition. La phase β de NiS, dénommée millerite, phase stable à la température ambiante, est de structure rhomboédrique de groupe spatial ($R\,3\,m$).

Des travaux récents ([1], [2], [3]) ont montré par des mesures de capacité calorifique, de conductivité, de susceptibilité magnétique et de diffraction neutronique l'existence d'une transition de phase d'un semi-métal antiferromagnétique (à caractère semi-métallique) à un métal paramagnétique à −8°C. Certains auteurs pensent que le mécanisme de cette transition qui présente toutes les caractéristiques d'une réaction du premier ordre peut-être rattaché à celui d'une transition du type Mott-Hubbard; cependant, aucune interprétation définitive de ce mécanisme n'a pu être encore proposée.

Dans ce mémoire, nous nous sommes attachés à étudier le comportement thermodynamique et cristallographique du composé NiS à la température de transition $\alpha \rightleftarrows \beta$ que nous avons trouvé égale à : $T_t = 394$°C. Nous avons de même étudié l'enthalpie de transition du composé Ni_7S_6. La température à laquelle s'effectue la transformation variant rapidement lorsque la teneur en nickel varie, il nous est apparu important de réaliser des matériaux (poudre) de haute pureté et de composition bien définie.

TECHNIQUE DE PRÉPARATION DES SULFURES DE NICKEL. — α NiS. — Les échantillons de α NiS stœchiométriques (variété hexagonale) ont été préparés par synthèse directe à partir des éléments pulvérisés, nickel (pureté égale à 99,999 %) et soufre (pureté 99,999 %) dans des ampoules scellées sous vide et portées à la température de 500°C pendant plusieurs jours, puis trempées à 20°C. Pour éviter toute trace d'oxyde, le nickel est réduit sous courant d'hydrogène à 350°C pendant une durée d'une quinzaine d'heures. Ces sulfures de nickel broyés au mortier sont recuits à 500°C afin d'améliorer l'état de cristallisation plus ou moins altéré par le broyage.

La diffraction des rayons X à 20°C des monosulfures fraîchement préparés à l'état de poudre, nous a permis d'observer uniquement la forme « haute température » α. Les paramètres cristallographiques et les limites de composition de la phase non stœchiométrique α NiS bien connus [4] (NiS du côté riche en nickel et $Ni_{0,943}$ du côté riche en soufre) ont été déterminés. Nous avons obtenu : $a = (3{,}439\,2 \pm 0{,}000\,5)$ Å et $c = (5{,}348\,4 \pm 0{,}000\,9)$ Å, valeurs en très bon accord avec celles déterminées par D. B. McWhan et coll. [5] sur des monocristaux : $a = (3{,}439\,8 \pm 0{,}000\,5)$ Å et $c = (5{,}348\,2 \pm 0{,}000\,5)$ Å. L'observation de ces mêmes échantillons quelques semaines plus tard montre l'existence des premières raies de diffraction de β NiS dont le pourcentage augmente avec le temps sans jamais cependant donner du β NiS pur, même après plusieurs années.

La transformation $\alpha \to \beta$ est donc très lente à température ambiante, par contre elle est beaucoup plus rapide dans le sens $\beta \to \alpha$.

Notons ainsi qu'un mélange β NiS + α NiS chauffé durant plusieurs heures à une température supérieure à 400°C donne uniquement du α NiS.

β NiS. — En vue de l'étude thermodynamique de la transformation $\alpha \underset{1}{\overset{2}{\rightleftarrows}} \beta$, il s'est avéré nécessaire de préparer du β NiS pur. La synthèse directe à partir des éléments étant très longue (plusieurs mois), nous sommes partis de α NiS.

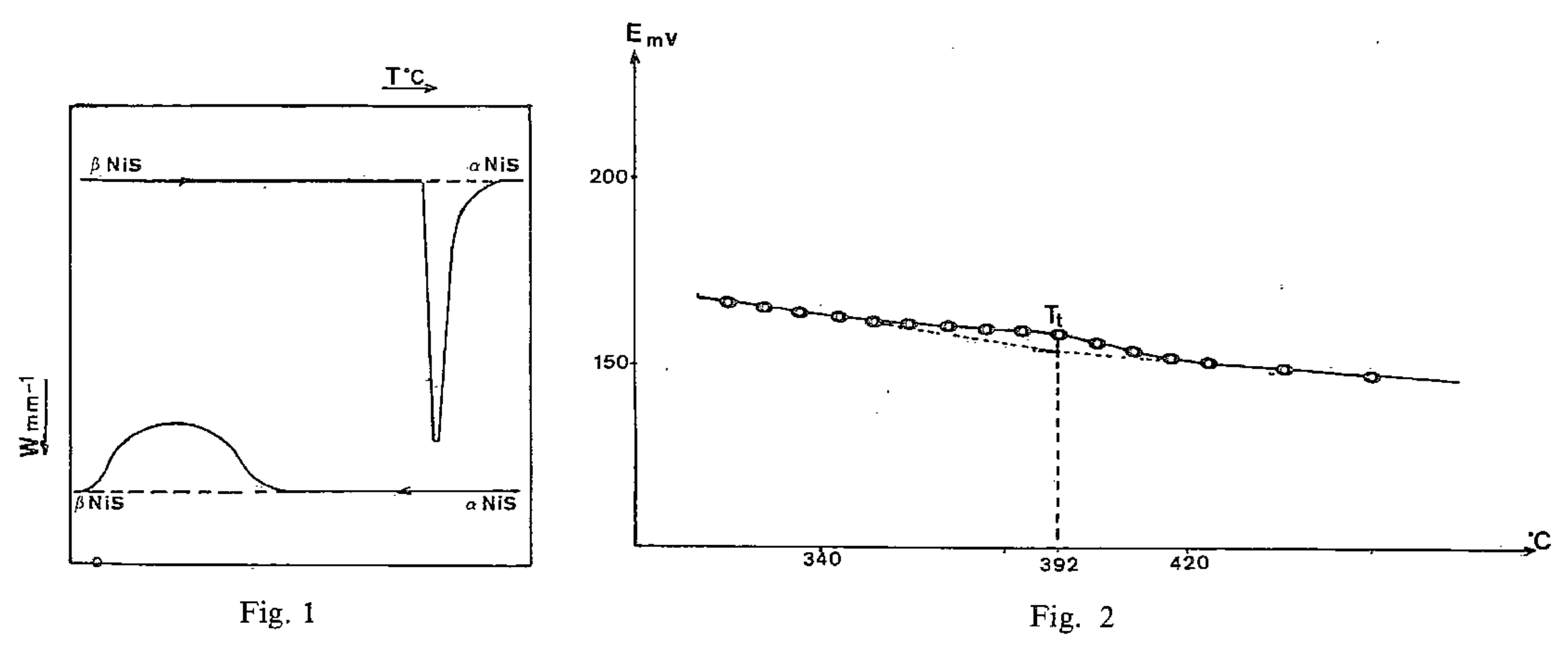


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Thermogramme d'analyse thermique différentielle correspondant à la transformation $\beta \rightleftarrows \alpha$ de NiS.

Fig. 2. — Variation de la force électromotrice de la pile à électrolyte solide en fonction de la température T_t = température de transition.

Afin d'évaluer la température idéale de chauffe des échantillons de α NiS correspondant à la transformation totale $\alpha \to \beta$, il nous est apparu nécessaire d'effectuer une rapide étude cinétique de cette transformation. Les sulfures α NiS placés dans un four thermorégularisé à différentes températures en sont extraits après des temps de chauffe bien définis et étudiés par radiocristallographie. Afin de déterminer les pourcentages respectifs $\alpha \to \beta$ en fonction de la température, nous avons utilisé une méthode basée sur la mesure de l'intensité relative des raies de diffraction X à savoir les raies 102 de la forme α et 300 de la forme β.

Cette étude préliminaire nous a montré qu'un échantillon de α Ni maintenu à 354°C pendant 3 ou 4 jours se transforme totalement en β NiS. Les écarts à la stœchiométrie de NiS_β sont très faibles ($Ni_{1+0,01}$ S).

Étude cristallographique de β NiS. — Les paramètres cristallographiques de β NiS ont été déterminés et nous avons trouvé pour la maille hexagonale correspondant à trois mailles rhomboédriques

$$\left\{ \begin{array}{l} a=9,615 \pm 0,004 \text{ Å}, \\ c=3,151 \pm 0,002 \text{ Å}, \end{array} \right.$$

ce qui donne pour la maille rhomboédrique en appliquant les formules de transformation usuelles

$$\left\{ \begin{array}{l} 1=5,650 \text{ Å}, \\ \alpha=116°36'. \end{array} \right.$$

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles données par V. G. Kuznecov et coll. [6]

$$\begin{cases} a=9{,}610\pm0{,}002\ \text{Å}, \\ c=3{,}148\pm0{,}002\ \text{Å}, \end{cases}$$

pour la maille hexagonale, ainsi qu'avec celles trouvées par G. Kullerud et A. Yund [7] pour la maille rhomboédrique

$$\begin{cases} 1=5{,}650\ \text{Å}, \\ \alpha=116°37'. \end{cases}$$

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSITION $\beta \overset{1}{\underset{2}{\rightleftarrows}} \alpha$. — La détermination de la variation de l'enthalpie de transition et de la température de la transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ de NiS a été réalisée par analyse enthalpique différentielle à l'aide d'un calorimètre haute température (800°C) dont la vitesse de programmation linéaire en température a été choisie égale à 10°C/h (8°).

L'allure des thermogrammes obtenus en montée linéaire ($\beta \rightarrow \alpha$) et en descente de température ($\alpha \rightarrow \beta$) est nettement différente (*fig.* 1); en effet, si la transformation β NiS $\rightarrow$ α NiS est représentée par un pic endothermique aigu et retour au zéro expérimental rapide qui indique la fin de la réaction, la transformation inverse α NiS $\rightarrow$ β NiS est par contre mise en évidence par un étalement du phénomène thermique enregistré, qui s'étend sur un domaine de température important, indiquant ainsi que la transformation est lente. Une analyse aux rayons X montre en effet qu'elle n'est pas totale.

Ceci confirme nos résultats de l'étude cinétique à savoir que la transformation β NiS $\rightarrow$ α NiS est rapide (pic endothermique) et se produit à une température bien déterminée que nous avons trouvée égale à $T_t = 394 \pm 2$°C, valeur qui est en accord avec celle que trouvent W. Biltz [9], ainsi que G. Kullerud et R. A. Yund [7] qui donnent conjointement une température de transition égale à 396°C.

En sens inverse, la réaction est bien plus lente et, dans ce cas, la température de transition que nous avons trouvée n'a pu être définie avec la même précision : $T_t = 353 \pm 5$°C. Cette valeur confirme celle que nous avons obtenue par l'étude cinétique préalable. Par contre, les derniers auteurs cités ci-dessus trouvent pour leur part 352°C. Sur la figure 1, nous remarquons que la transformation thermique présente un phénomène d'hystérisis indiquant une transition du premier ordre caractéristique d'un certain nombre de facteurs et notamment d'une variation de volume entre les deux phases trouvées égales à $\Delta V = 2{,}3\ \%$ (sens $\alpha \rightarrow \beta$). Ce résultat est à rapprocher de celui mentionné par R. Brusetti et coll. [3] obtenu à la température de 265 K et concernant une anomalie de chaleur spécifique (brusque variation des propriétés de Cp).

L'étude des aires des thermogrammes précédents a permis de déterminer la variation d'enthalpie liée à la transition $\beta \rightleftarrows \alpha$. Nous trouvons : $\Delta H_t = 1\,400 \pm 85$ cal . mol^{-1}. Cette valeur diffère de celle mentionnée par W. Biltz et coll. (630 cal . mol^{-1}), mais ces derniers signalent néanmoins l'impossibilité d'en déduire l'enthalpie de transition à partir de leurs seules expériences.

Nous avons déterminé la f. e. m. de la pile électrolyte solide [6] :

Graphite (Gr). Ni, $NiCl_2(BaCl_2)$:

$$\frac{NiCl_2\ \beta\,NiS - Gr.\,T < T_t}{NiCl_2\ \alpha\,NiS - Gr.\,T > T_t},$$

en fonction de la température (*fig.* 2).

Nous avons trouvé pour la transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ du monosulfure de nickel

$$\overline{\Delta S}_{Ni} = \overline{\Delta S}_{Ni_\alpha} - \overline{\Delta S}_{Ni_\beta} = (2,3 \pm 0,2)\ \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

La température de transition 392°C est en bon accord avec celle obtenue par calorimétrie. Si l'on admet qu'à cette température on est à l'équilibre, nous trouvons pour l'entropie de transition

$$\Delta S_t = \frac{\Delta H_t}{T_t} = (2,1 \pm 0,1)\ \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Les deux valeurs de l'entropie ΔS_{Ni} et ΔS_t obtenues, très proches l'une de l'autre, peuvent être considérées comme identiques, c'est-à-dire que le passage de la structure rhomboédrique à la structure hexagonale s'effectue uniquement par un réarrangement des atomes de nickel.

Détermination de l'enthalpie de transition $\alpha \rightleftarrows \beta$ de Ni_7S_6. — Nous avons également déterminé l'enthalpie de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de Ni_7S_6 composé en équilibre avec NiS du côté riche en soufre. Ce sulfure présente deux structures cristallines : une structure à basse température, forme β. Nous avons préparé $\beta\,Ni_7S_6$ contrairement à β NiS par synthèse directe à partir des éléments sous vide à 350°C, utilisant la même méthode d'analyse différentielle décrite précédemment. Nous avons déterminé la température de la transition $\beta\,Ni_7S_6 \rightarrow \alpha\,Ni_7S_6$ que nous avons trouvée égale à : $T_t = 400 \pm 2$°C, valeur très proche de celle mentionnée par G. Kullerud et A. Yund (399°C $\leqq T_t \leqq$ 401°C). Nous avons obtenu pour la variation d'enthalpie liée à cette transformation

$$\Delta H_t = (2\,330 \pm 140)\ \text{cal.mol}^{-1}.$$

Ce qui conduit à $\Delta S_t \simeq (3,5 \pm 0,2)\ \text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

L'ensemble des résultats obtenus, notamment les températures de transition, permet de mieux préciser le diagramme nickel-soufre autour du monosulfure de nickel, résultats en bon accord avec les valeurs données et retenues par R. Y. Lin [11].

(*) Remise le 8 octobre 1979, acceptée après révision le 21 janvier 1980.

[1] R. F. Koehler et R. L. White, *J. Appl. Phys.*, 44, n° 4, 1973, p. 1682.
[2] J. T. Sparks et T. Komoto, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 4, 1963, p. 1191.
[3] R. Brusetti, J. M. D. Coey, E. Bonjour et R. Lagnier, *C.E.A. Conf.*, 3090, 1975.
[4] M. Laffitte et J. Benard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 518.
[5] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika et P. D. Dermier, *Phys. Rev.*, 5, 7, 1971, p. 2552.
[6] U. G. Kuznecov, A. A. Eliseev, Z. S. Spak, K. K. Plkina, M. A. Sokolova et A. V. Dmitriev, *Proc. 4th Union Conf. on Semi-Conductor Materials*, New York, 1961, p. 128.
[7] G. Kullerud et R. A. Yund, *J. Petrol.*, 3, 1962, p. 126-175.
[8] R. Castanet, J. P. Bros et M. Laffitte, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 669.
[9] W. Biltz, K. Meisel, A. Voigt, F. Weibke et P. Ehrlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 228, 1936, p. 275.
[10] M. Laffitte et O. Cerclier, *High Temperature-High Pressures*, 1, 1969, p. 449.
[11] R. Y. Lin, D. C. Hu et Y. A. Chang, *Metall. Transition* β, 9 B, 1978, p. 531.

Laboratoire de Chimie générale, Université de Provence,
3, place Victor-Hugo, 13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Sur les variations à haute température de la conductivité électronique du sesquioxyde d'ytterbium en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre.* Note (*) de **Jean-Louis Carpentier, André Lebrun, Francis Perdu** et **Pierre Tellier,** présentée par Georges Champetier.

L'étude de l'impédance complexe d'un échantillon de sesquioxyde d'ytterbium permet de déterminer avec précision sa conductance électronique. Les variations isothermes (à 1 473 K) de celle-ci en fonction de la P_{O_2} ont permis de différentier la conduction d'origine intrinsèque de celles dues aux défauts ponctuels V_{Yb}''' et $Yb_i^{\cdot\cdot\cdot}$ et d'évaluer leur importance relative.

The study of complex impedance of an ytterbium sesquioxide sample permits us to determine the electronic conductance accurately. The isothermal variations (at 1 473 K) of that conductance as a function of partial pressure of oxygen allow us to separate the intrinsic conduction from the point defects involved V_{Yb}''' and $Yb_i^{\cdot\cdot\cdot}$ conductions and to estimate their relative contribution.

Les études ([1] à [3]) concernant le sesquioxyde d'ytterbium ont montré qu'à haute température cet oxyde à conduction mixte présente une conduction électronique amphotère. Les variations de la conductivité électronique en fonction de la pression partielle d'oxygène, à l'équilibre thermodynamique, ont été jusqu'à présent interprétées, dans le domaine de conduction de type *p*, soit par des lacunes cationiques V_{Yb}''' [1] soit par des anions interstitiels O_i'' [3]. De plus, les méthodes utilisées ne permettent pas de différencier avec précision la conductivité électronique dans la conductivité totale.

Pour expliquer ces divergences, nous avons repris l'étude expérimentale de ce sesquioxyde quasi stœchiométrique en utilisant des mesures d'impédances électriques dans un large domaine de fréquences et en étendant au maximum le domaine des pressions partielles d'oxygène. Cette technique permet de séparer les différentes étapes cinétiques et d'isoler avec précision la résistance ohmique électronique de la résistance ohmique ionique et des phénomènes d'électrodes.

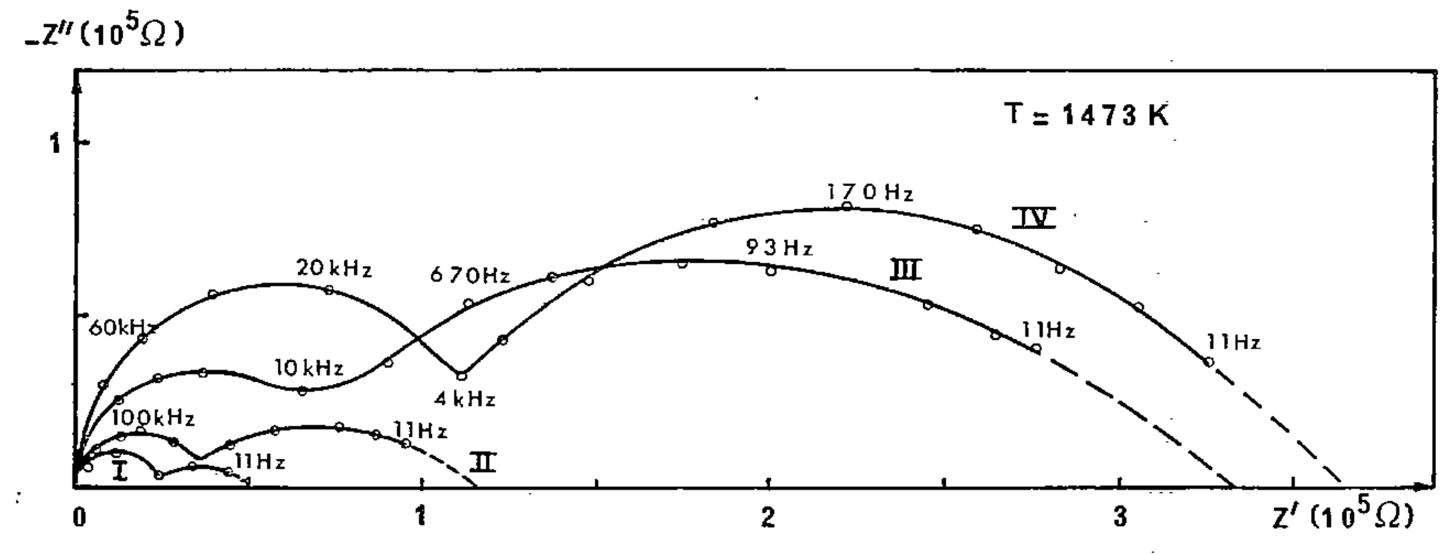


Fig. 1. — Diagrammes d'impédance expérimentaux de Yb_2O_3 à 1473 K et pour différentes P_{O_2} : P_{O_2} (atm) = 1 (I), $10^{-2,6}$ (II), $10^{-5,2}$ (III), $10^{-10,1}$ (IV).

Un échantillon polycristallin cylindrique a été réalisé à partir d'une poudre (Knock-Light Ltd) comprimée à froid dans une presse isostatique à bain d'huile sous une pression de 2 000 bar. L'analyse à la microsonde n'a pas décelé d'impuretés (limite de détection : 50.10^{-6}). Deux fils en platine, introduits dans l'échantillon avant le pressage, servent aux mesures d'impédance.

Celles-ci ont été réalisées dans des conditions isothermes (à T = 1 473 K) et avec des tensions sinusoïdales de faible amplitude (< 10 mV) et de fréquence variable ν.

Les parties réelle $Z'(\nu)$ et imaginaire $Z''(\nu)$ de l'impédance totale ont été déterminées à l'aide d'un pont de Sauty parallèle (pour $10\,\text{Hz} < \nu < 10^5\,\text{Hz}$) et d'un acuimètre pour ($10^5\,\text{Hz} < \nu < 10^7\,\text{Hz}$) à différentes pressions partielles d'oxygène d'équilibre. Ces dernières ont été réalisées et contrôlées par la méthode de Marion et Duquesnoy [4] dans le domaine s'étendant de 1 à 10^{-12} atm.

Nous avons représenté dans le plan complexe (*fig.* 1) quelques spectres d'impédance totale isotherme pour différentes P_{O_2}.

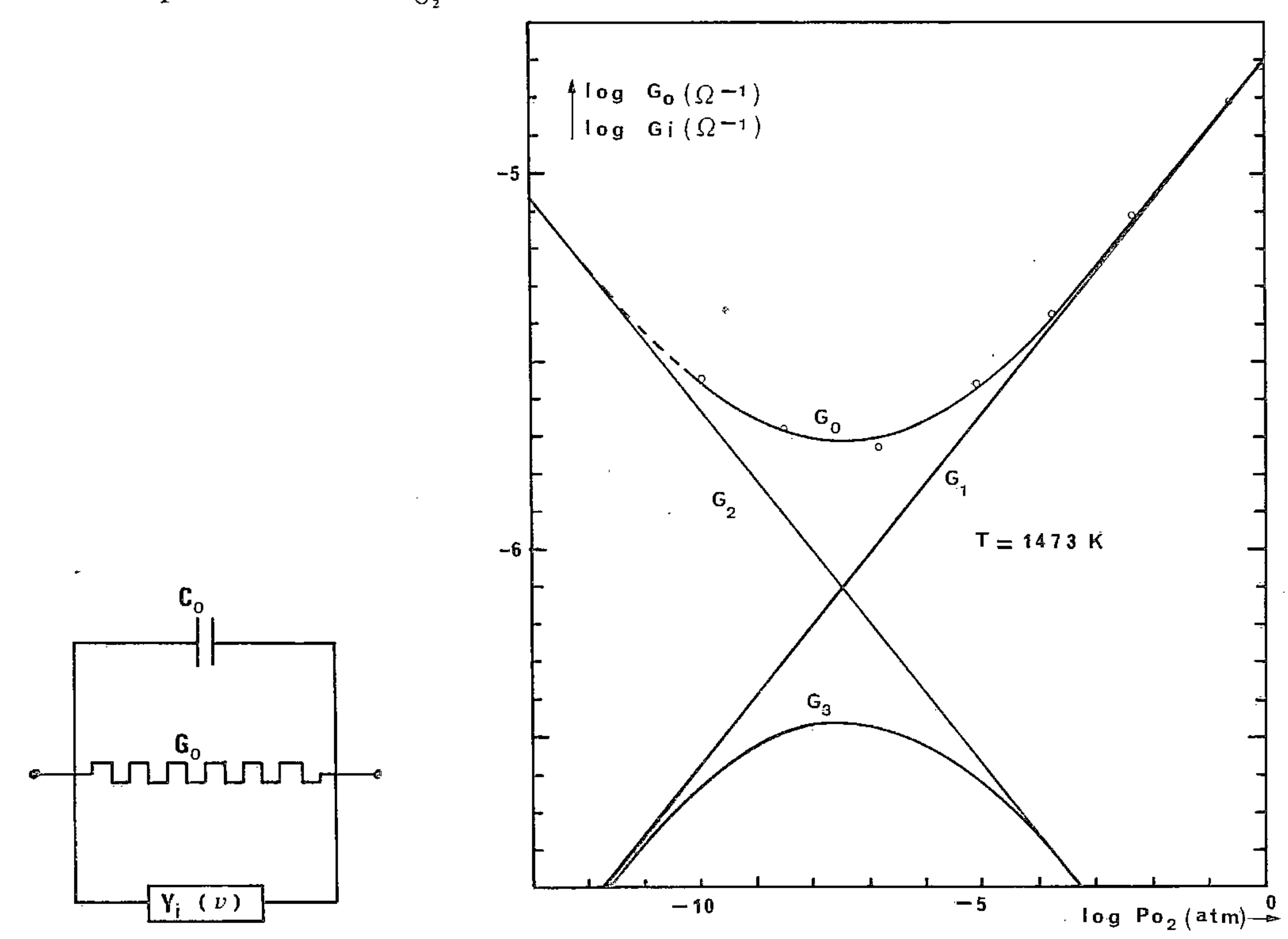


Fig. 2. — Circuit électrique équivalent associé à l'impédance totale $Z(\nu)$ de la cellule Pt-Yb_2O_3-Pt.

Fig. 3. — Diagrammes isothermes (log G_0, log P_{O_2}) et (log G_i, log P_{O_2}) pour $i=1$, 2 et 3. La conductance électronique totale expérimentale G_0 est la somme des conductances partielles G_i.

Plusieurs circuits électriques équivalents peuvent avoir la même réponse en fréquence que ces spectres expérimentaux. La très faible non-stœchiométrie de Yb_2O_3 nous fait négliger les interactions entre les défauts ponctuels (modèle de la solution idéale). C'est pourquoi, nous avons choisi le circuit représenté sur la figure 2 où :

— C_0 représente la capacité limite à haute fréquence de la cellule de mesure (elle est indépendante de la P_{O_2});

— $Y_i(\nu)$ est une admittance complexe qui tient compte de la conduction ionique à l'intérieur de l'échantillon et des phénomènes liés à l'interface oxyde-platine;

— $G_0 = [\lim_{\nu \to 0} Z'(\nu)]^{-1}$ est la conductance électronique déterminée avec précision par extrapolation.

Le diagramme (log G_0, log P_{O_2}) représenté en trait plein sur la figure 3 confirme le caractère amphotère de la conductance électronique. Vers les fortes P_{O_2}, la pente de la courbe tend vers 3/16; le résultat confirme l'hypothèse de Subba Rao [1] qui suppose l'existence de lacunes

d'Ytterbium totalement ionisées V_{Yb}'''. Vers les faibles P_{O_2}, la semi-conduction est de type n. La présence de sites inoccupés dans la structure très particulière (structure cubique centrée du groupe T_h^7) de Yb_2O_3 rend très probable la présence d'ytterbium interstitiel ($Yb_i^{\cdot\cdot\cdot}$) totalement ionisé à cette température.

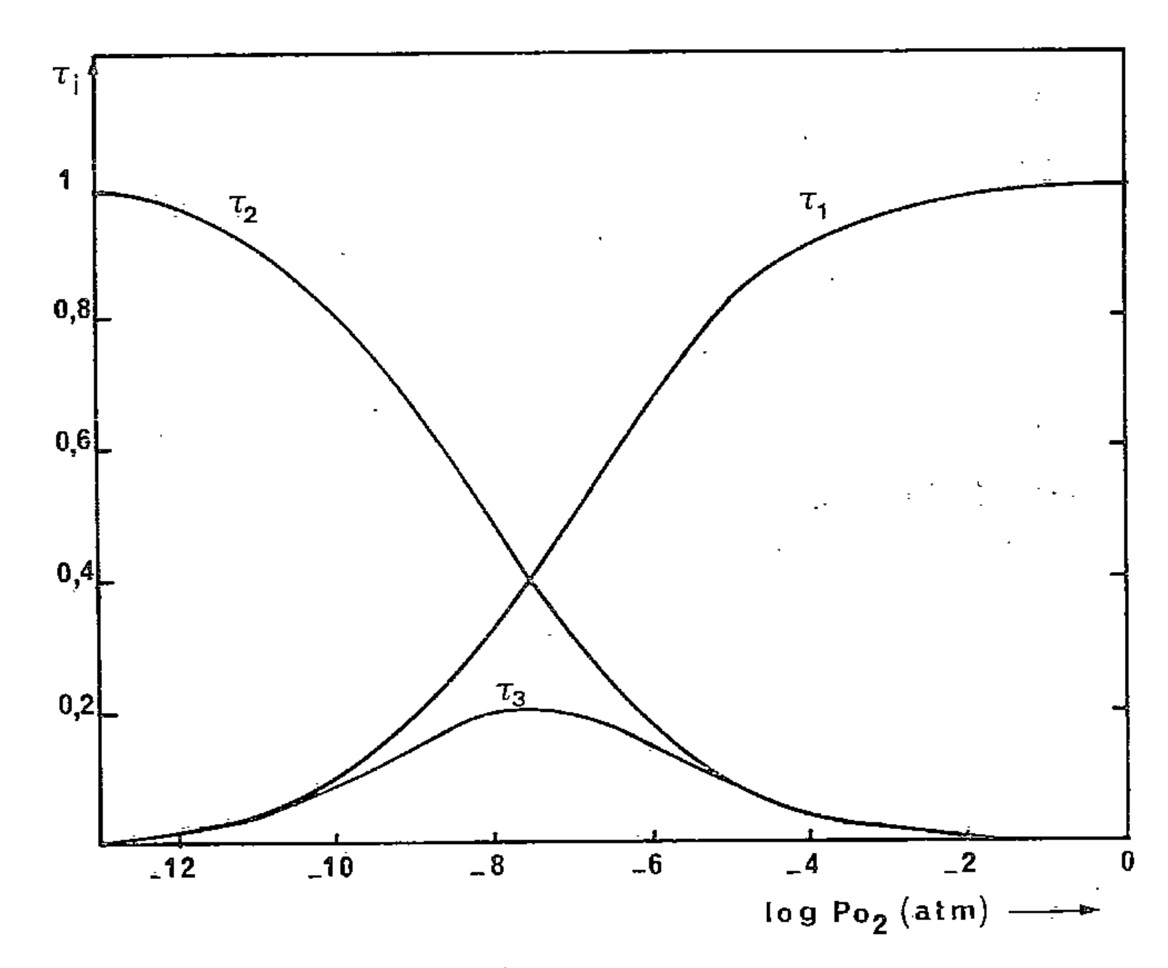


Fig. 4. — Diagrammes isothermes (τ_i, log P_{O_2}) pour $i=1$, 2 et 3.

Les équilibres de formation de ces défauts ponctuels s'écrivent selon la notation conventionnelle de Kröger et Vink [5] :

(1) $$3/2\,O_2 \rightleftarrows 2\,V_{Yb}'''+6\,h^{\cdot}+3\,O_O^x, \qquad K_1=[V_{Yb}''']^2\,p^6\,P_{O_2}^{-3/2},$$

(2) $$3\,O_O^x+2\,Yb_{Yb}^x \rightleftarrows 3/2\,O_2+2\,Yb_i^{\cdot\cdot\cdot}+6\,e', \qquad K_2=[Yb_i^{\cdot\cdot\cdot}]^2\,n^6\,P_{O_2}^{3/2},$$

(3) $$0 \rightleftarrows e'+h^{\cdot}, \qquad K_i=np.$$

La condition d'électroneutralité impose

(4) $$n+3\,[V_{Yb}''']=p+3\,[Yb_i^{\cdot\cdot\cdot}].$$

En combinant les équations (1), (2), (3) et (4), on peut calculer $n(K_1, K_2, K_i, P_{O_2})$ et $p=n^{-1}K_i$ et par suite la conductance électronique $G_0=gq(\mu_p p+\mu_n n)$.

Dans cette expression : g est le facteur géométrique; μ_n et μ_p sont les mobilités respectives des électrons et des trous que l'on peut supposer égales à μ; q est la charge protonique; $p=p_e+p_i$ et $n=n_e+n_i$ désignent respectivement la concentration en trous et en électrons dans laquelle on a séparé la part extrinsèque p_e et n_e de la part intrinsèque $n_i=p_i=c_i$.

La conductance électronique G_0 est donc la somme de trois conductances en parallèle

(5) $$G_0=gq\mu(p_e+n_e+2\,c_i)=G_1+G_2+G_3,$$

avec

(6) $$G_1=gq\mu p_e,$$

(7) $$G_2=gq\,\mu n_e,$$

(8) $$G_3=2\,gq\mu c_i=gq\mu[\sqrt{(p_e-n_e)^2+4K_i}-(p_e+n_e)].$$

Les lois de déplacement des équilibres (1), (2) et (3) et l'équation (4) montrent que :

— dans le domaine des fortes P_{O_2}, les trous d'origine extrinsèque sont majoritaires

$$G_2 \text{ et } G_3 \ll G_1, \quad \text{soit} \quad G_0 \simeq G_1 \quad \text{avec } p_e = (9\,K_1)^{1/8} P_{O_2}^{3/16};$$

— dans le domaine des faibles P_{O_2}, les électrons d'origine extrinsèque sont majoritaires

$$G_1 \text{ et } G_3 \ll G_2, \quad \text{soit} \quad G_0 \simeq G_2 \quad \text{avec } n_e = (9\,K_2)^{1/8} P_{O_2}^{-3/16}.$$

Dans le domaine intermédiaire, aucune conductance partielle n'est négligeable et $G_0 = G_1 + G_2 + G_3$ sera minimal lorsque $n_e + c_i = p_e + c_i = K_i^{1/2}$. Alors :

(9) $$G_{0,\,\min} = 2\,q\mu g K_i^{1/2},$$

ce minimum correspond à la composition stœchiométrique apparente obtenue pour $P_{O_2,s} = (K_2/K_1)^{1/3}$, lorsque $G_1 = G_2$.

A l'aide des équations (6), (7), (8) et (9), on peut exprimer G_0 en fonction de G_1, G_2 et $G_{0,\,\min}$

$$G_0 = \sqrt{(G_1 - G_2)^2 + G_{0,\,\min}^2}.$$

De plus, puisque $G_1/G_2 = (K_1/K_2)^{1/8} P_{O_2}^{3/8} = P_{O_2,s}^{-3/8} P_{O_2}^{3/8}$, on peut, à toutes P_{O_2}, déduire des valeurs expérimentales G_0, $G_{0,\,\min}$ et $P_{O_2,s}$ les trois conductances partielles G_i ($i = 1$, 2 ou 3) que nous avons tracées sur la figure 3. Elles permettent de calculer, à toutes P_{O_2}, le taux de conduction électronique $\tau_i = G_i/G_0$, soit extrinsèque de type $p\,(i = 1)$, ou de type $n\,(i = 2)$, soit intrinsèque ($i = 3$). La figure 4 montre les variations isothermes de τ_i en fonction de la pression partielle d'oxygène. Vers les fortes (resp. faibles) P_{O_2}, τ_1 tend vers 1 (resp. 0), τ_2 tend vers zéro (resp. 1) et la pente de la courbe de la figure 3 tend vers $3/16$ (resp. $-3/16$). De façon générale, cette dernière est donnée par

$$\frac{\partial \operatorname{Log} G_0}{\partial \operatorname{Log} P_{O_2}} = \frac{3}{16}(\tau_1^2 - \tau_2^2)$$

et s'annule au minimum de conductivité lorsque $\tau_1 = \tau_2$. Dans notre étude, ce dernier est observé pour $P_{O_2} = 10^{-7,6}$ atm et correspond au taux de conduction intrinsèque maximal $\tau_3 = 0{,}20$.

(*) Remise le 22 octobre 1979, acceptée après révision le 4 février 1980.

[1] G. V. Subba Rao, S. Ramdas, P. N. Mehrotra et C. N. R. Rao, *J. Sol. State Chem.*, 2, 1970, p. 377.
[2] W. Noddack et H. Walch, *Z. Physik. Chem.* (*Leipzig*), 211, 1959, p. 180.
[3] N. Dherbomez, *Thèse*, Amiens, 1974.
[4] A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
[5] F. A. Kroger et H. T. Vink, *Solid State Physics*, *in* F. Zeitz et D. Turnbull, Academic Press, New York, 1966.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu*, 80039 *Amiens Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Électrode à membrane solide vitreuse sélective des ions Pb^{++} en solution aqueuse.* Note (*) de **Claude Bohnke, Abdelghani Saïda** et **Guy Robert,** présentée par Gaston Charlot.

Un verre appartenant au système $AgAsS_2$-PbI_2 est étudié comme membrane dans une électrode sélective des ions Pb^{++}. La réponse en présence des ions Pb^{++} est nernstienne dans un domaine de concentration allant de 10^{-1} à 10^{-5} mole.l^{-1} et dans un domaine de pH allant de 2 à 6.

L'électrode donne aussi une réponse nernstienne avec les ions Ag^+ et réagit aux ions Hg^{++} et Cu^{++}. On montre que le titrage des ions SO_4^{--} avec NaCl = 0.3 mole.l^{-1} dans le mélange éthanol-eau est possible avec cette électrode.

A glass of the system $AgAsS_2$-PbI_2 is studied as a Pb^{++}-selective electrode membrane in aqueous solutions. This electrode gives a nernstian response in the range 10^{-1} to 10^{-5} of Pb^{++} ion molarity at 25°C in a large pH range.

This electrode responds also to Ag^+, Hg^{++} and Cu^{++}-ions with a nernstian slope for Ag^+-ion. The use of electrode as end-point detector in a titration of SO_4^{--} with NaCl = 0,3 mol.l^{-1} in water-ethanol mixture is possible.

Les études concernant les électrodes à membrane spécifique des ions Pb^{++} en solutions aqueuses ont porté jusqu'à maintenant soit sur des membranes solides formées de monocristaux de sulfure ou de séléniure de plomb ([1], [2]), de dispersions de sulfure de

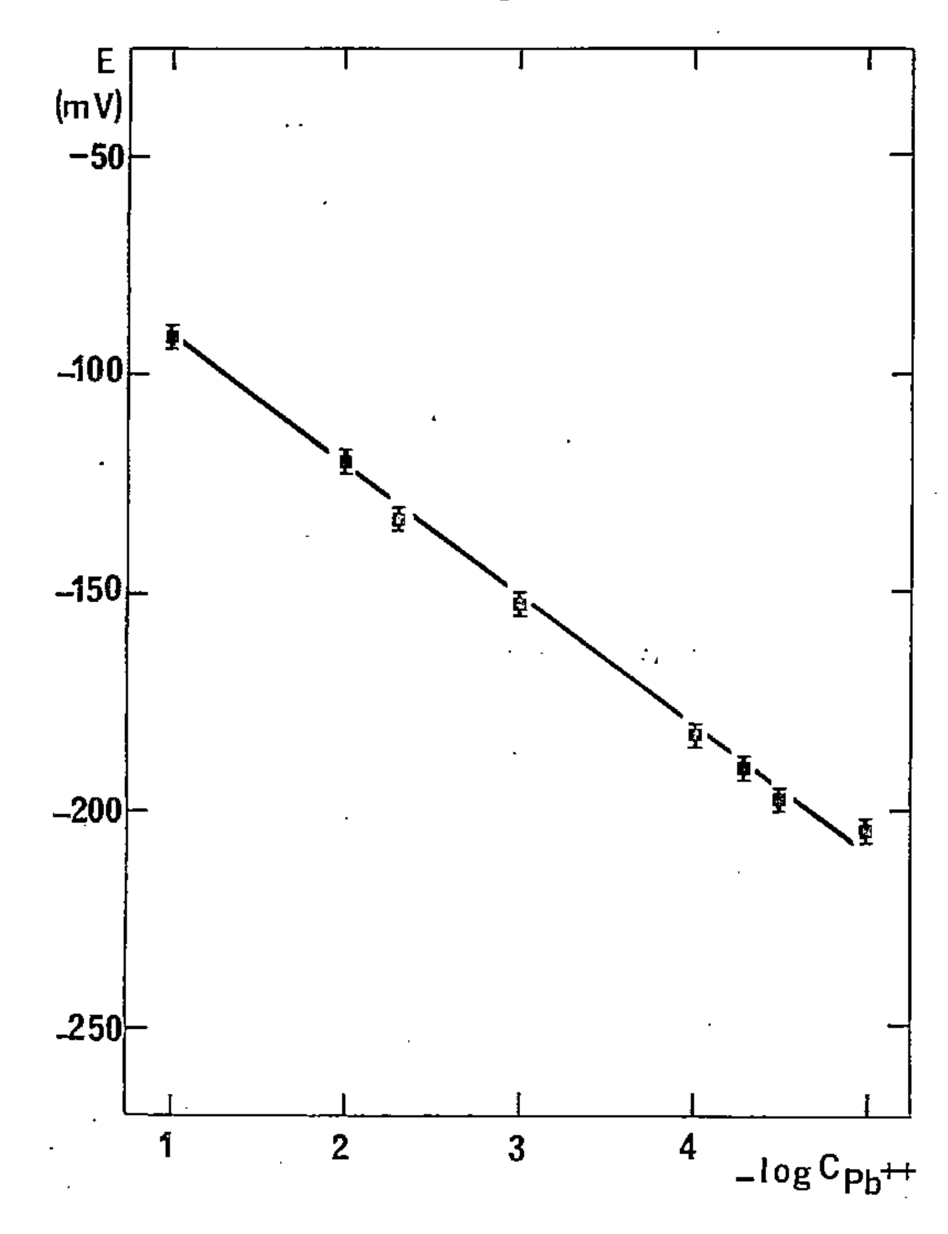


Fig. 1. — Étalonnage de l'électrode pour les pH 5,5 et 2.
Force ionique, 0,3 M; température, 25°C.

plomb dans une matrice inerte ([3], [4]), de mélanges de composés contenant au moins un sel de plomb ([5] à [9]), soit sur des membranes liquides ([10], [11]).

Peu de travaux ont été consacrés à des membranes vitreuses malgré le grand intérêt qu'elles présentent. Nous nous sommes interessés à ce type de matériaux et en particulier

à ceux obtenus par dissolution de divers sels dans une matrice vitreuse. Les résultats obtenus avec les verres appartenant au système $AgPO_3$-HgI_2 [12] ont montré une réponse très satisfaisante aux ions Hg^{++}. Par contre, les résultats se sont avérés négatifs par rapport aux ions Pb^{++} dans le cas de verres appartenant au système $AgPO_3$-PbI_2 [13]. Dans le but de trouver des membranes sensibles à ce type d'ions, nous avons entrepris d'étudier des matériaux vitreux formés par dissolution de PbI_2 dans d'autres supports vitreux.

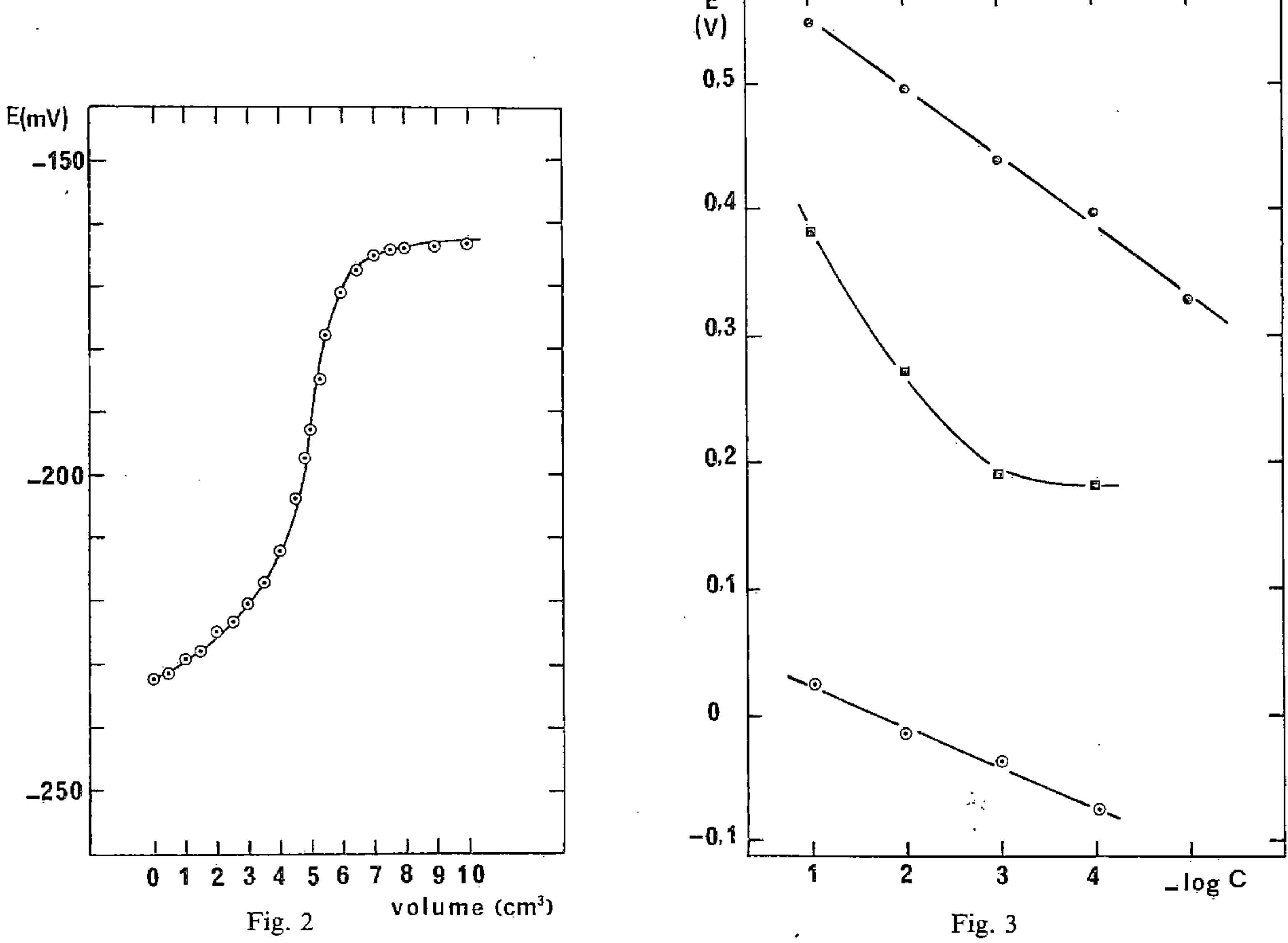


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Titration d'une solution de K_2SO_4 0,01 M et NaCl 0,3 M dans le mélange éthanol-eau 1 : 1 par Pb $(NO_3)_2$ 0,1 M. Volume initial, 50 cm³.

Fig. 3. — Réponse de l'électrode dans des solutions étalons de $AgNO_3$ (◉) Hg $(NO_3)_2$ (▣) et Cu $(NO_3)_2$ (⊙). Force ionique, 0,3 M.

Nous présentons les résultats obtenus dans le système $AgAsS_2$-PbI_2 pour un verre correspondant à la composition $(AgAsS_2)_{0,60}(PbI_2)_{0,40}$. Le mode de préparation de ce verre a été analogue à celui utilisé précédemment pour d'autres systèmes ([14], [15]). La conductivité électrique déterminée à partir du tracé du diagramme d'impédance complexe est voisine de $10^{-4}\,\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ à la température ambiante et voisine du maximum de conductivité obtenu dans ce système.

Les études analytiques ont été effectuées sur un échantillon cylindrique de diamètre 8 et 4 mm d'épaisseur scellé sur un tube de verre pyrex rempli ensuite d'un amalgame argent-mercure.

Le comportement de l'électrode a été étudié par potentiométrie dans une chaîne électrochimique comportant une double jonction du type

$$\mathrm{Ag}\;\Big|\;\mathrm{Hg}_x\mathrm{Ag}_{1-x}\;\Big|\;\text{verre}\;\Big|\;\begin{matrix}\text{solution}\\ \text{étalon}\end{matrix}\;\Big\|\;\begin{matrix}\mathrm{Ba\,(NO_3)_2}\\ 0{,}3\ \mathrm{M}\end{matrix}\;\Big\|\;\begin{matrix}\text{électrode}\\ \text{au calomel saturé.}\end{matrix}$$

La force ionique des solutions était fixée à 0,3 M avec du nitrate de baryum et la température à 25 ± 0,5°C avec un bain thermorégularisé. Les solutions étaient préparées par dilution et agitées en permanence, le pH étant fixé avec de l'acide nitrique. Avant chaque mesure, la surface active était polie. Dans ces conditions, le temps de réponse pour atteindre une tension stable était de l'ordre de 5 mn avec ensuite une dérive de la tension inférieure à 1 mV pendant 15 mn. La reproductibilité des mesures est inférieure ou égale à 5 mV. Sur la figure 1, sont reportées les variations de la tension de l'électrode en fonction du logarithme de la concentration en ion Pb^{++} pour les pH 5,5 et 2. La pente est de 30 mV par décade à 25°C donc conforme à la valeur théorique donnée par la loi de Nernst. La limite de détection se situe à 10^{-5} mole.l^{-1} en ion Pb^{++}.

Nous avons de plus, étudié l'influence du pH sur la réponse de l'électrode pour différentes concentrations en ions Pb^{++} et dans l'électrolyte support. Pour des valeurs inférieures à 7, cette influence est peu sensible jusqu'à pH 2. En-dessous de cette valeur, elle se manifeste par un fort abaissement des tensions pour les concentrations élevées en plomb (II).

Nous avons enfin utilisé cette électrode pour le titrage des ions sulfate par précipitation de $PbSO_4$ en présence de chlorures en milieu éthanolique préconisé par différents auteurs ([2], [16]). La précision obtenue sur la concentration est de ± 2 % (*fig.* 2). La réponse de l'électrode vis-à-vis d'autres ions tels que Ag^+, Hg^{++} et Cu^{++} est montrée sur la figure 3. La réponse est nernstienne pour les ions argent contrairement à celles obtenues avec les deux autres ions et les tensions observées sont très supérieures à celles obtenues avec les ions Pb^{++}. L'interférence de ces ions est donc très forte et rapproche le comportement de cette électrode de celui des électrodes à membranes cristallines contenant du sulfure de plomb.

(*) Remise le 28 janvier 1980.

[1] D. C. Cörmös, I. Haiduc et P. Stetin, *Rev. Roum. Chimie*, 20, (2), 1975, p. 259.
[2] D. C. Cörmös, I. Haiduc et M. Mandrea, *Stud. Univ. Babes Bolyai, Chemia*, 21, 1976, p. 56.
[3] H. Hirata et K. Date, *Anal. Chem.*, 43, (2), 1971, p. 279.
[4] E. H. Hansen et J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta.*, 73, 1978, p. 365.
[5] J. W. Ross, in *Ion Selective Electrode*, R. A. Durst, éd., N.B.S. Sp. Pub., n° 314, 1969, chap. 2.
[6] P. L. Bailey, in *Analysis with Ion Selective Electrode*, Heyden, 1976, chap. 5.
[7] I. Sekerka et J. F. Lechner, *Anal. Letters*, 9, (12), 1976, p. 1099.
[8] F. Lancelot, J. Paris et J. Tacussel et coll., Rapport D.G.R.S.T. 7470550, 1976.
[9] D. Midgley, *Talanta*, 26, 1979, p. 261.
[10] J. C. Tjell et J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, 51, 1970, p. 1.
[11] W. Scepaniack, J. Malicka et K. Ren, *Chemia Analityzcna*, 20, 1975, p. 1141.
[12] C. Bohnke, J. P. Malugani et G. Robert, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 113.
[13] C. Bohnke, *Thèse 3e cycle*, Besançon, 1978.
[14] J. P. Malugani, A. Wasniewski et G. Robert, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 69.
[15] J. P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau, G. Robert et R. Mercier, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 1009.
[16] M. Mascini et A. Liberti, *Anal. Chim. Acta*, 60, 1972, p. 405.

Laboratoire d'Électrochimie des Solides,
E.R.A. C.N.R.S. n° 810,
Faculté des Sciences, 25030 Besançon Cedex.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Une définition formalisée de l'autocatalyse.* Note (*) de **Pierre Delattre**, présentée par René Thom.

Le concept d'autocatalyse donne souvent lieu à discussions, surtout lorsqu'il s'agit de savoir si ce type de phénomène existe dans un ensemble complexe de réactions chimiques ou biochimiques imbriquées. On en propose ici une définition dans le cadre du formalisme des systèmes de transformations, adapté à l'étude de ce genre de situations.

The concept of autocatalysis often gives rise to debate, mostly over the question of whether this kind of phenomenon appears in a complex set of imbricated chemical or biochemical reactions. A definition is proposed here, in the framework of the formalism of transformation systems which is well adapted to this type of situation.

I. INTRODUCTION. — Les notions d'autocatalyse, d'autoreproduction, de multiplication, recouvrent des phénomènes qui relèvent en fait d'un même type de formalisation. Ces phénomènes correspondent aux situations où les éléments d'une classe d'objets sont susceptibles d'intervenir dans un ou plusieurs processus redonnant en définitive plus d'éléments de la classe de départ qu'il n'en est sorti pour initier lesdits processus. Pour ne retenir qu'un des termes précédents, on dira donc *qu'il y a autocatalyse sur une classe* E_j *s'il est possible de trouver, dans le système considéré, au moins une suite de processus partant de* E_j *et y revenant, et telle que son bilan multiplicatif soit supérieur à* 1.

Cette définition ne sera opérationnelle que si l'on sait déterminer effectivement le bilan multiplicatif à prendre en compte dans n'importe quelle suite de processus. Pour montrer comment doit être effectuée cette détermination, quelques définitions et démonstrations sont nécessaires.

II. DÉFINITIONS. — Toute définition précise exige que l'on se place dans le cadre d'un langage théorique bien déterminé. Celui qui sera adopté ici est le formalisme des systèmes de transformations ([1], [2]), qui a précisément été élaboré pour étudier les situations où des objets quelconques (molécules, organismes, etc.), en se transformant, sont susceptibles d'occuper des états divers $E_j (j=1$ à $n)$. La possibilité d'une transformation entre deux états quelconques E_j et E_k peut être représentée par un arc orienté, ainsi que le montre le graphe de la figure 1.

Les coefficients α_{kj} et β_{kj} affectés respectivement aux extrémités initiale et terminale de l'arc indiquent le nombre d'éléments de E_j participant à chaque transformation, et le nombre d'éléments de E_k qui résultent de cette transformation.

Le terme F_{kj} représente la vitesse de la transformation. Intervenant dans l'étude de la cinétique du système, il ne sera pas pris en compte ici où l'on se préoccupe des seuls aspects structuraux du système.

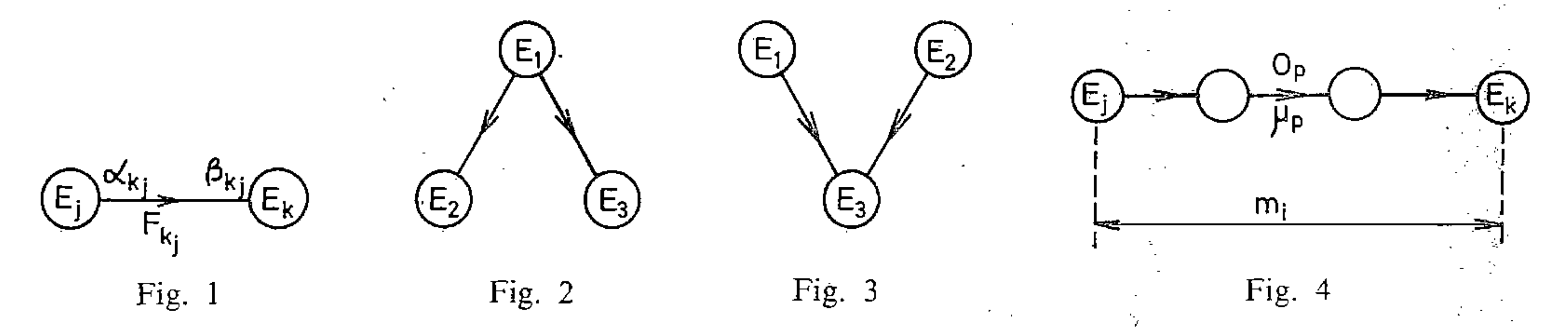


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3 Fig. 4

Le formalisme des systèmes de transformations utilise les notions d'*arcs indépendants* et d'*arcs simultanés* (ou *non indépendants*) qui seront de première utilité dans ce qui suit. Par exemple, une dissociation telle que $E_1 \rightarrow E_2 + E_3$ se transcrit par deux arcs

simultanés (*fig.* 2); il en est de même pour une association, ou combinaison, telle que $E_1+E_2 \rightarrow E_3$ (*fig.* 3).

Appelons facteur multiplicatif associé à l'arc $E_j \rightarrow E_k$ (ou, plus simplement, à l'arc O_p), la grandeur

(1) $$\mu_{kj}=\beta_{kj}/\alpha_{kj} \qquad (\text{ou } \mu_p=\beta_p/\alpha_p).$$

Appelons facteur multiplicatif m_i (resp. M) associé à un chemin C_i (resp. à une succession de chemins $C_1, C_2, C_3 \ldots$) entre deux classes données E_j et E_k, le produit des facteurs multiplicatifs associés aux arcs (resp. aux chemins) successifs qui constituent ce chemin. On a (*fig.* 4) :

(2) (3) $$m_i=\prod_{C_i}\mu_p \qquad (\text{et } M=m_1 . m_2 . m_3 \ldots).$$

Les bilans multiplicatifs à considérer pour savoir s'il y a autocatalyse sur une classe E_j sont relatifs à des chemins fermés (circuits) partant de E_j et y revenant. Tous les circuits possibles doivent être pris en considération. On remarquera que tous ces circuits ont au moins une classe commune (E_j). Mais ils peuvent en avoir plusieurs, et sont ainsi susceptibles de se rejoindre ou de se séparer sur certaines classes. Le problème essentiel est de savoir comment se combinent les facteurs multiplicatifs des divers tronçons de chemins, compte tenu de la nature des arcs (indépendants ou simultanés) qui opèrent ces conjonctions ou disjonctions.

III. EMBRANCHEMENTS DE CHEMINS ET ALGÈBRE DES FACTEURS MULTIPLICATIFS. — 1. *Disjonctions et conjonctions par des arcs indépendants.* — Ce cas correspond à celui de la figure 5. Les arcs O_a et O_b qui opèrent la disjonction des chemins 2 et 3 à partir de la classe E_p sont indépendants, ainsi que les arcs O_e et O_f qui opèrent la conjonction des chemins 2 et 3 en E_q. En E_p les éléments peuvent prendre l'un *ou* l'autre des chemins 2 et 3. De même en E_q les éléments peuvent provenir de l'un *ou* l'autre des chemins 2 et 3. Ces deux chemins étant indépendants, il faut les prendre en considération séparément. De E_j à E_k on a donc deux facteurs multiplicatifs possibles

(4) $$\boxed{M_1=m_1 . m_2 . m_4 \quad ; \quad M_2=m_1 . m_3 . m_4},$$

et si E_k est confondu avec E_j (circuit), il suffit que l'un des facteurs M_1 ou M_2 soit supérieur à 1 pour que l'on puisse dire qu'il y a autocatalyse sur E_j. On généralise facilement pour un nombre quelconque de chemins indépendants.

2. *Disjonction par arcs simultanés et conjonction par arcs indépendants.* — Conservons le schéma de la figure 5, mais en considérant maintenant que les arcs O_a et O_b sont simultanés (les arcs O_e et O_f restant indépendants). Il leur correspond un coefficient α unique et deux coefficients β_a et β_b (*fig.* 6). Pour α éléments de E_p on verra apparaître β_a éléments dans E_{p+1} *et* β_b éléments dans E_{p+2}. Et pour un élément de E_p on verra apparaître finalement dans E_q : m_2 éléments venant du chemin 2 *et* m_3 éléments venant du chemin 3. Le facteur multiplicatif entre E_p et E_q est donc ici : $M(E_p \rightarrow E_q)=m_2+m_3$ et entre E_j et E_k (*fig.* 5) on a l'équivalent d'un chemin unique de pouvoir multiplicatif

(5) $$\boxed{M(E_j \rightarrow E_k)=m_1 .(m_2+m_3) . m_4}.$$

3. *Disjonction par arcs indépendants et conjonction par arcs simultanés.* – Les arcs O_a et O_b sont maintenant indépendants, mais les arcs O_e et O_f sont simultanés. Ces derniers sont munis de coefficients α_e et α_f, et d'un coefficient β unique (*fig.* 7). Soit m'_2 le facteur multiplicatif entre E_p et E_{q-1} ; et m'_3 le facteur multiplicatif entre E_p et E_{q-2} (*fig.* 7); m_1 et m_4

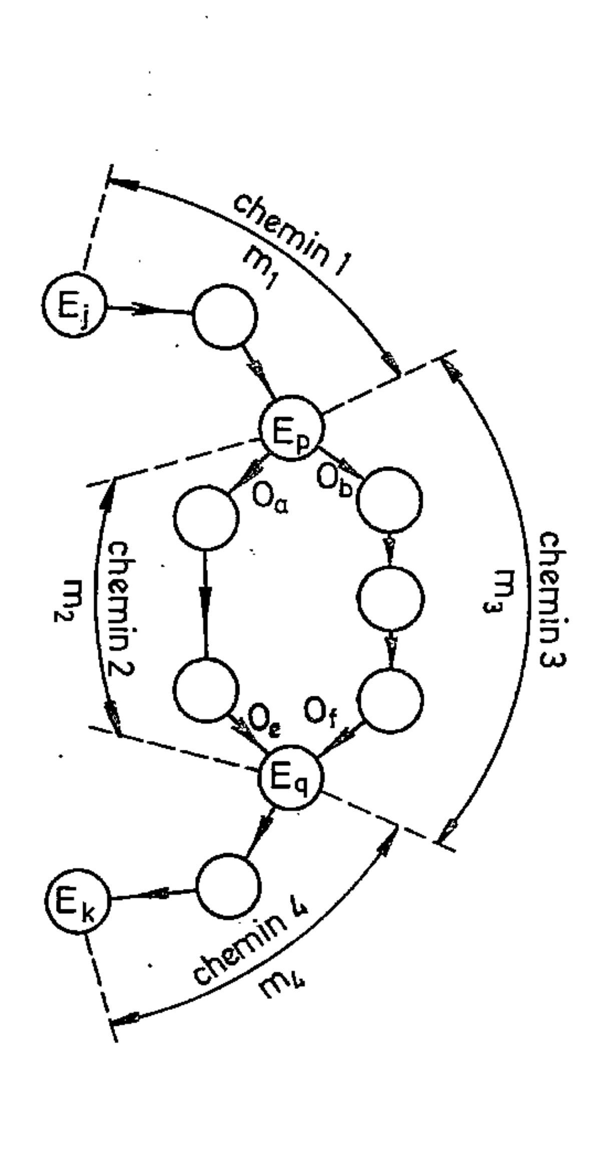


Fig. 5

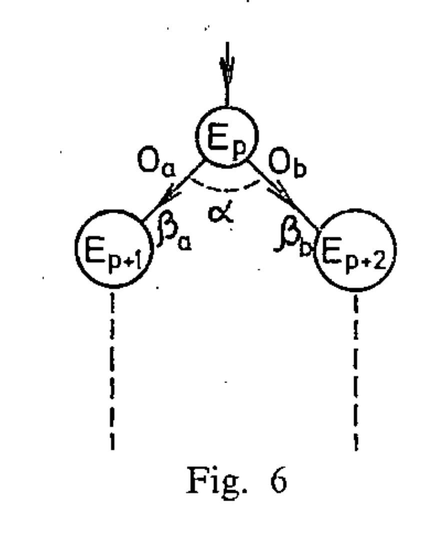


Fig. 6

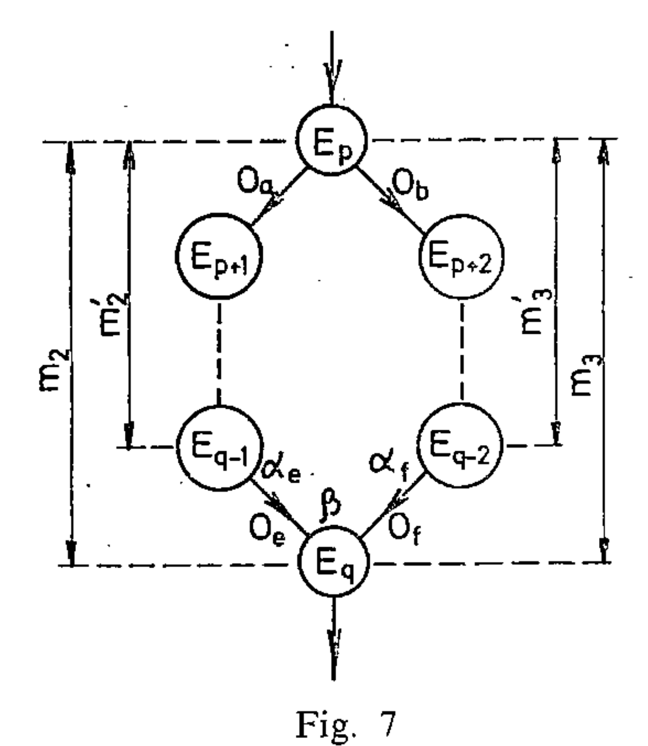


Fig. 7

gardent la même signification que précédemment. Pour avoir α_e éléments en E_{q-1}, il faut x_1 éléments de E_p, de telle manière que

(6) $$x_1 . m'_2 = \alpha_e .$$

De même, pour avoir α_f éléments en E_{q-2}, il faut x_2 éléments de E_p, tels que

(7) $$x_2 . m'_3 = \alpha_f .$$

En définitive, $(x_1 + x_2)$ éléments de E_p donneront β éléments de E_q. D'où le facteur multiplicatif

(8) $$M(E_p \to E_q) = \beta/(x_1 + x_2).$$

En vertu des relations (6) et (7), on a

$$M(E_p \to E_q) = \beta/(\alpha_e/m'_2 + \alpha_f/m'_3),$$

or

(9) $$m_2 = m'_2 . \beta/\alpha_e \quad \text{et} \quad m_3 = m'_3 . \beta/\alpha_f$$

d'où l'on tire

(10) $$M(E_p \to E_q) = 1/(1/m_2 + 1/m_3).$$

En reprenant le schéma de la figure 5, on aura entre E_j et E_k un facteur multiplicatif

(11) $$\boxed{M(E_j \to E_k) = m_1 . [1/(1/m_2 + 1/m_3)] \ . m_4}$$

La généralisation à un nombre quelconque de tronçons de chemins est immédiate.

4. *Disjonction et Conjonction par arcs simultanés.* — Les arcs O_a et O_b sont simultanés, avec un coefficient d'entrée unique α; les arcs O_e et O_f sont également simultanés, avec un coefficient de sortie unique β. Pour que β éléments apparaissent effectivement dans E_q il faut, pour satisfaire les conditions de stœchiométrie entre E_{q-1} et E_{q-2}, un nombre x' d'éléments de E_p tel que

(12) $$x' . m'_2 = \alpha'_e \quad \text{et} \quad x' . m'_3 = \alpha'_f,$$

avec $\alpha'_e = \alpha_e$ et $\alpha'_f > \alpha_f$; ou $\alpha'_e > \alpha_e$ et $\alpha'_f = \alpha_f$.

x' est donc la plus grande des valeurs x_1 et x_2 correspondant aux équations (6) et (7). Le facteur multiplicatif entre E_p et E_q sera donc en définitive

(13) $$m(E_p \to E_q) = \beta/x' = \beta/\max(x_1, x_2).$$

On tire facilement de (6), (7), (9), les relations suivantes :

(14) $$x_1 = \beta/m_2, \qquad x_2 = \beta/m_3,$$

et (13) devient par conséquent

(15) $$m(E_p \to E_q) = \beta/\max(\beta/m_2, \beta/m_3) = \min(m_2, m_3).$$

En reprenant le schéma de la figure 5, on aura finalement entre E_j et E_k un facteur multiplicatif égal à

(16) $$\boxed{M(E_j \to E_k) = m_1 . [\min(m_2, m_3)] . m_4}.$$

La généralisation à un nombre quelconque de tronçons de chemin se séparant et se rejoignant par des arcs simultanés, est ici encore immédiate.

IV. Remarques. — L'évaluation des facteurs multiplicatifs, par les règles combinatoires qui précèdent, doit être faite sur des graphes construits selon les principes du formalisme des systèmes de transformations, ce qui implique en particulier la prise en compte de tous les états composites (complexes activés des chimistes, par exemple).

Par définition, toutes les classes situées sur un circuit de facteur multiplicatif supérieur à 1 peuvent être dites autocatalytiques.

On montre facilement que les transformations habituellement considérées comme autocatalytiques ($A + B \to 2B$, et formes plus complexes), entrent bien en tant que cas particuliers dans la définition proposée, lorsqu'elles sont écrites dans le formalisme des systèmes de transformations.

(*) Remise le 10 décembre 1979, acceptée après révision le 7 janvier 1980.

[1] P. Delattre, *L'évolution des systèmes moléculaires* (Préface de R. Thom), Maloine, Paris, 1971.

[2] P. Delattre, Le problème de la justification des modèles dans le cadre du formalisme des systèmes de transformations, in *Élaboration et Justification des Modèles*, Maloine, Paris, 1979.

Département de Biologie, Centre d'Études nucléaires de Saclay,
Bât. 28, B.P. n° 2, 91190 *Gif-sur-Yvette.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Cristallochimie de l'étain (II) : structure cristalline de* $[Co\,(H_2O)_6[\ [SnF_3]_2$. Note (*) de **Francis Maury** et **Alain Gleizes**, présentée par Fernand Gallais.

Les composés $[M\,(H_2O)_6]\ [SnF_3]_2$ (M = Fe, Co, Ni), appartiennent à une famille structurale originale. Les entités ioniques tétraédriques $[SnF_3E]^-$ et octaédriques $[Co\,(H_2O)_6]^{2+}$ se disposent en couches parallèles au plan ($\bar{1}$11). La stéréoactivité du doublet libre E porté par l'étain (II) favorise l'individualité de ces couches au sein du réseau cristallin dont la cohésion tridimensionnelle est renforcée par un ensemble de liaisons hydrogène.

The compounds $[M\,(H_2O)_6]\ [SnF_3]_2$ *(M = Fe, Co, Ni), are isostructural. Isolated ionic species, octahedral* $[Co\,(H_2O)_6]^{2+}$ *and tetrahedral* $[SnF_3E]^-$, *form layers parallel to the* ($\bar{1}$11) *plane. The stereoactivity of the tin (II) lone pair E, favours the layer packing, hydrogen bonds maintaining the cohesion of the network.*

Les recherches sur les composés mixtes d'éléments à paire électronique non liée et de métaux de transition ([1], [2], [3]), associées aux travaux sur la stéréochimie de l'étain (II) ([4], [5]), sont étendues ici à l'étude cristallochimique d'une série de composés $[M\,(H_2O)_6]\,[SnF_3]_2$, (M = Fe, Co, Ni). La synthèse, l'étude spectroscopique et une analyse radiocristallographique partielle — contradictoire entre les auteurs — de ces composés ont été rapportées par Donaldson [6] et Velasquez [7]. Pour lever certaines ambiguïtés, une détermination structurale approfondie portant sur le complexe $[Co\,(H_2O)_6]\ [SnF_3]_2$ a été entreprise. Les résultats en sont rapportés dans le présent mémoire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les composés $[M\,(H_2O)_6]\ [SnF_3]_2$, (M = Fe, Co, Ni) ont été préparés suivant la méthode décrite par Donaldson [6], c'est-à-dire par cristallisation à partir d'une solution aqueuse de fluorure d'étain (II) et de fluorure du métal de transition, dans le rapport 2/1. L'oxydation de l'étain (II) en solution est évitée en opérant en présence d'étain métallique, à pH acide et en solution concentrée. Le dosage volumétrique de Sn (II) a permis de contrôler la formule brute des cristaux obtenus.

ÉTUDE STRUCTURALE. — L'étude radiocristallographique, menée sur une chambre de Guinier pour les poudres et de précession pour les monocristaux, a permis de vérifier l'isotypie des trois complexes préparés. Un monocristal de $[Co\,(H_2O)_6]\ [SnF_3]_2$, assimilable à une sphère de rayon 0,018 cm, a été sélectionné pour l'étude structurale. Le composé cristallise dans le système triclinique; l'affinement des paramètres de la maille a conduit aux valeurs suivantes : $a = 6,759$ (1) Å, $b = 7,030$ (2) Å, $c = 7,059$ (1) Å, $\alpha = 77,48$ (2)°, $\beta = 108,07$ (1)°, $\gamma = 100,60$ (2)°; groupe spatial P $\bar{1}$; Z = 1; $\rho_{obs} = 2,77 \pm 0,03$ g/cm³, $\rho_{cal} = 2,79$ g/cm³. Ces données sont en bon accord avec celles de Velasquez [7].

Les réflexions d'indices $h\,k\,l$, $\bar{h}\,\bar{k}\,l$, $h\,k\,\bar{l}$ et $h\,\bar{k}\,\bar{l}$ ont été collectées jusqu'à un angle de Bragg $\theta = 35°$, à l'aide d'un diffractomètre automatique en utilisant la radiation K α du molybdène; les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et de l'absorption ($\mu = 54\ cm^{-1}$). La structure a été résolue par déconvolution de la fonction de Patterson et affinée par moindres carrés jusqu'à la valeur R = 0,056 du facteur de fiabilité pour les 2166 réflexions retenues [$I \geqq 3\,\sigma\,(I)$]. Les positions et les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes sont donnés dans le tableau.

TABLEAU

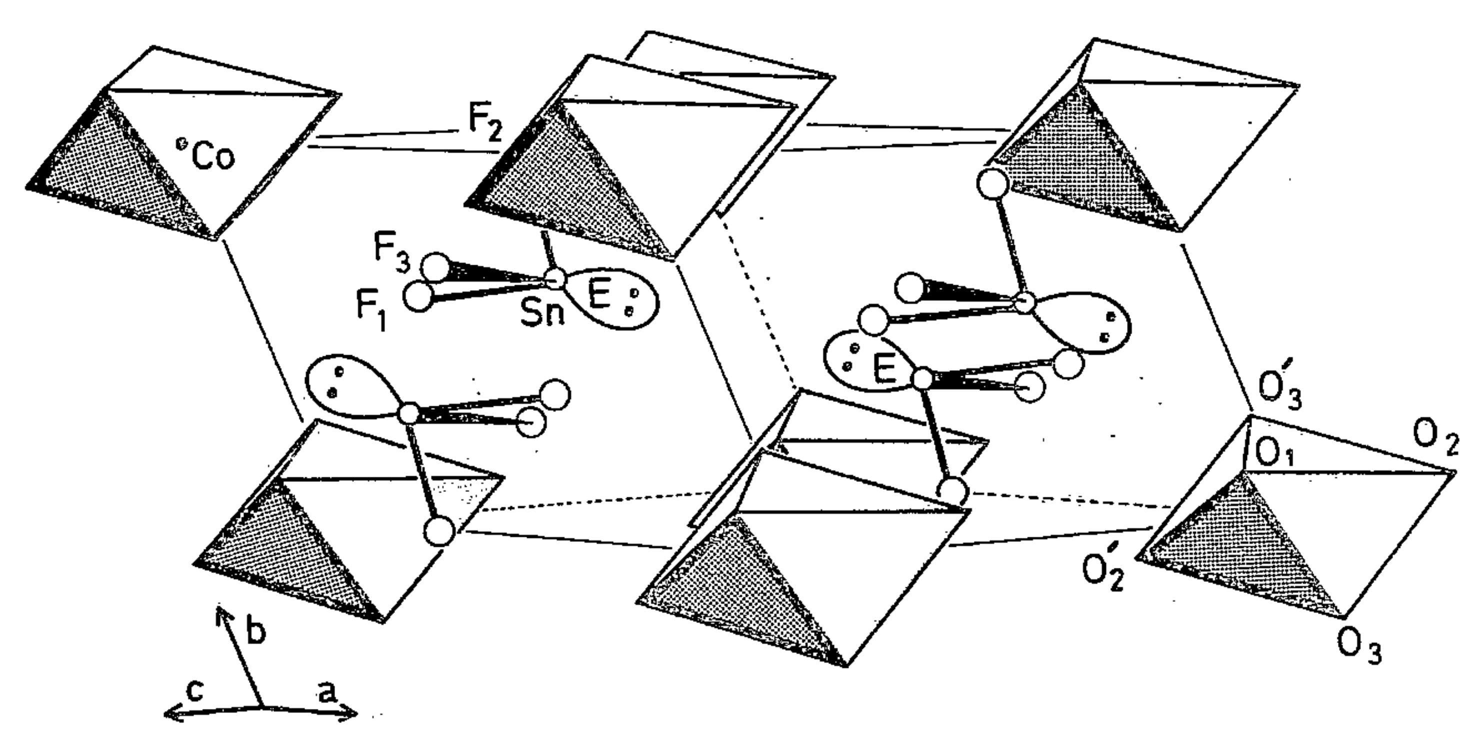
Atome	x	y	z	β_{11} ou B(Å^2)	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sn	.33502(5)	.63356(5)	.67445(5)	240(1)	177(1)	167(1)	56(1)	91(1)	-38(1)
Co	0	0	0	210(2)	129(2)	141(2)	38(1)	79(1)	-18(1)
F(1)	.0395(5)	.5746(5)	.7112(6)	258(9)	181(7)	326(10)	26(6)	144(8)	-54(7)
F(2)	.2809(6)	.9209(6)	.5931(5)	446(13)	193(7)	179(7)	98(8)	148(8)	4(6)
F(3)	.4239(5)	.6900(6)	.9645(5)	250(8)	283(9)	181(7)	62(7)	84(6)	-56(6)
O(1)	.1731(6)	.1543(6)	.2376(5)	278(9)	164(7)	157(7)	57(7)	78(7)	-31(6)
O(2)	.2209(6)	.1202(6)	-.1548(6)	243(9)	221(9)	189(8)	17(7)	115(7)	-56(7)
O(3)	.1630(6)	-.2391(6)	.1496(6)	244(9)	172(8)	206(8)	62(7)	106(7)	-14(6)
H(11)	.120	.260	.280	3.3					
H(12)	.255	.080	.365	3.3					
H(21)	.352	.211	-.120	3.5					
H(22)	.260	.020	-.215	3.5					
H(31)	.054	-.360	.150	3.4					
H(32)	.260	-.260	.075	3.4					

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique. Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont de la forme :

$$\exp - (\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} h k + \beta_{13} h l + \beta_{23} k l).$$

Les valeurs des β sont multipliées par 10^4.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION. — L'atome de cobalt est situé sur un centre de symétrie cristallographique. Il est lié à six molécules d'eau dont les atomes d'oxygène se répartissent aux sommets d'un octaèdre quasi régulier (*fig.*). Par raison de symétrie, les longueurs des liaisons Co—O sont égales deux à deux : Co—O (1) = Co—O′ (1) = 2,113 (4) Å; Co—O (2) = Co—O′ (2) = 2,070 (4) Å; Co—O (3) = Co—O′ (3) = 2,084 (4) Å. La comparaison des écarts-type — mentionnés entre parenthèses — montre que les deux dernières valeurs ne se différencient pas de façon significative; la première, par contre, leur est supérieure d'environ 0,03 Å.



Vue en perspective de la structure cristalline de $[Co(H_2O)_6][SnF_3]_2$: les octaèdres représentent les entités $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; les paires électroniques notées E sont situées à l'intérieur de la maille.

Chaque atome d'étain forme avec les trois atomes de fluor qui lui sont liés une pyramide trigonale dont il occupe l'apex. Les longueurs des liaisons Sn—F sont égales à l'erreur expérimentale près : Sn—F (1) = 2,049 (3) Å; Sn—F (2) = 2,045 (4) Å; Sn—F (3) = 2,052 (3) Å. La paire électronique non liée E complète l'environnement d'un atome d'étain, et forme avec les trois atomes de fluor un tétraèdre. En accord avec la théorie de Gillespie [8], le rôle stéréochimique du doublet libre E est mis en évidence par la fermeture des angles F—Sn—F dans les entités $[SnF_3E]$: F (1)—Sn—F (2) = 85,9 (1)°; F (1)—Sn—F (3) = 84,3 (1)°; F (2)—Sn—F (3) = 84,6 (2)°. Outre les trois atomes de fluor liés à Sn (II), les plus proches voisins se trouvent ensuite à 3,25 Å. Comme on pouvait s'y attendre, cette structure est donc composée d'entités ioniques $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ et $[SnF_3E]^-$. La cohésion du réseau est renforcée par des liaisons hydrogène du type O—H...F. La position théorique du doublet E, déterminée selon la méthode de Galy et coll. [9], montre que les deux paires non liées qui sont présentes dans chaque maille pointent l'une vers l'autre à une distance de 2,72 Å, phénomène qui avait été relevé par Darriet et Galy dans Sn_2OF_2 [4].

Les tétraèdres et les octaèdres décrits plus haut sont disposés en couches parallèles au plan cristallographique $(\bar{1}11)$ qui est pratiquement perpendiculaire à la direction Sn — E. Cette disposition est très vraisemblablement favorisée par les répulsions électrostatiques paire non liée — paire non liée qui tendent à séparer les entités $[SnF_3E]$. La figure représente une vue en perspective de cette structure en couche et souligne le rôle des doublets libres dans le réseau cristallin.

(*) Remise le 7 janvier 1980.

[1] J. GALY, *Solid State Chem. Proc. 5th Materials Research Symposium*, N.B.S. Spec. Pub., 364, 1972, p. 29).
[2] A. GLEIZES et J. GALY, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 29.
[3] J. P. LEGROS et J. GALY, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 705.
[4] B. DARRIET et J. GALY, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 1489.
[5] A. GLEIZES et J. GALY, *J. Solid State Chem.*, 30, 1979, p. 23.
[6] J. D. DONALDSON et R. OTENG, *J. Chem. Soc.* (*A*), 1969, p. 2696.
[7] R. B. VELASQUEZ, *Thèse de 3e cycle*, Université de Rennes, 1976, n° 422.
[8] R. J. GILLESPIE, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, 1972.
[9] J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON et A. ÅSTRÖM, *J. Solid State Chem.*, 13, 1975, 142.

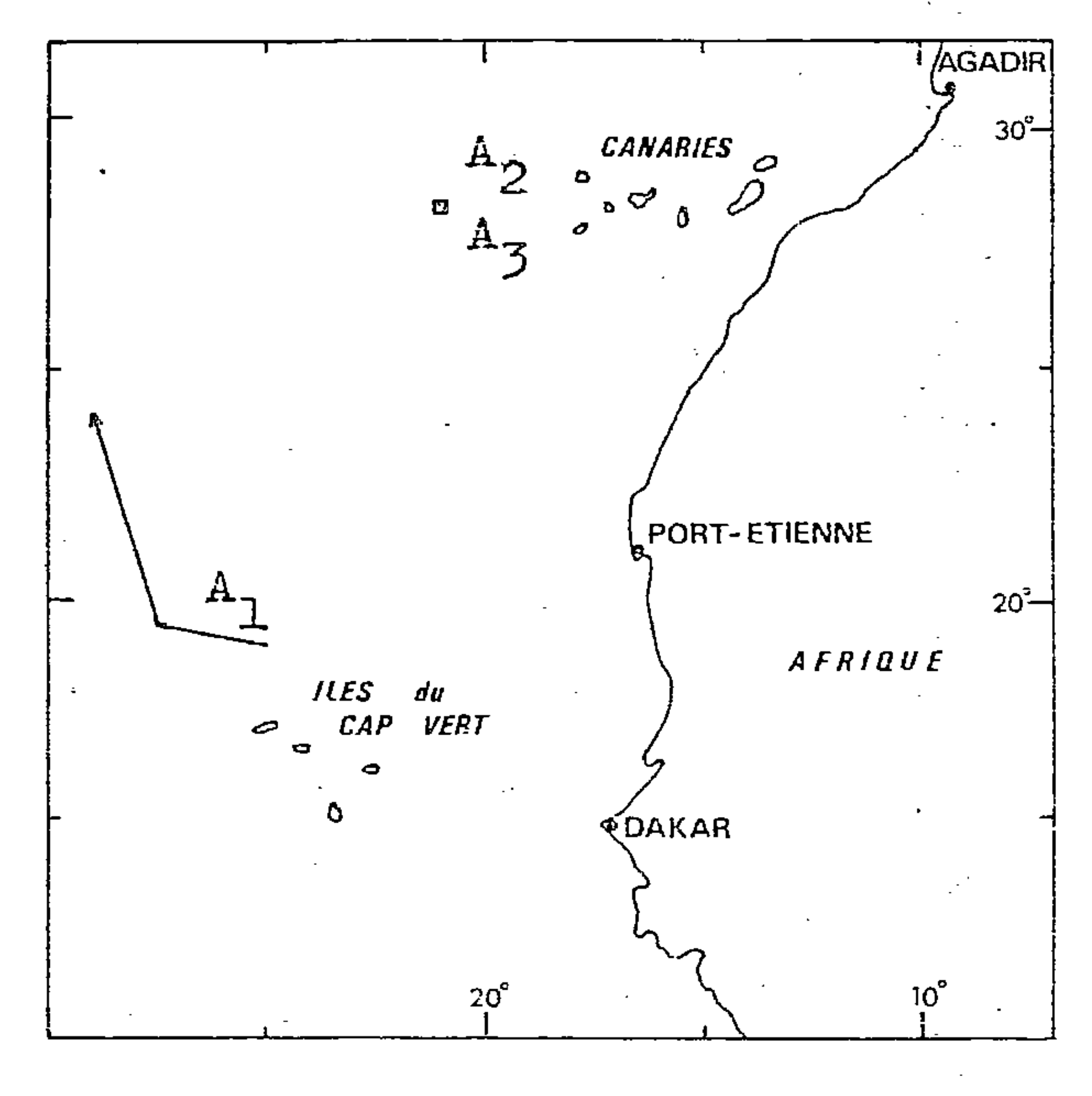
Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., B.P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE DE LA TERRE, DES OCÉANS ET DE L'ATMOSPHÈRE. — *Les stérols de l'atmosphère marine.* Note (*) de **Dominique Tusseau, Michel Barbier, Jean-Claude Marty** et **Alain Saliot,** présentée par Sir Derek Barton.

Les concentrations des stérols dans les aérosols marins de l'Atlantique tropical Nord-Est varient de 2,2 à 9,2 ng.m^{-3}. La similitude de composition des stérols des aérosols et des particules de la microcouche de surface est caractérisée par la prédominance du cholestérol sur le β-sitostérol. Ceci permet d'argumenter l'hypothèse d'une éjection directe océan-atmosphère par pétillement de la mer.

The concentrations of sterols from marine aerosols in the tropical North-Eastern Atlantic vary within the range 2.2 to 9.2 ng.m^{-3}. The similarity of distribution of sterols from aerosols and particulates from the sea surface microlayer is characterised by the predominance of cholesterol over β-sitosterol. From these results it may be inferred that the sterols of the aerosols are ejected from the microlayer by bubble bursting.

INTRODUCTION. — Par suite de leur stabilité relativement grande dans l'environnement marin et de leur diversité, les stérols sont des marqueurs écologiques utiles ([1], [2]). Les stérols en solution dans l'eau de mer ont été étudiés récemment ([3]-[6]), mais rien n'est connu en ce qui concerne leur accumulation dans la couche ultra-superficielle et leur transfert dans l'atmosphère par éjection.



Emplacement des prélèvements

L'échantillon A_1 a été collecté au cours du trajet indiqué par la flèche, les échantillons A_2 et A_3, à la station de référence (28°19'N; 21°00'W) indiquée ▣.

Dans le présent travail, nous rapportons les premiers résultats obtenus sur la composition en stérols des particules atmosphériques provenant de l'océan Atlantique tropical Nord-Est. Des comparaisons sont effectuées avec les compositions en stérols de la microcouche de surface ou de l'eau sous-jacente, de la matière organique dissoute ou particulaire, provenant de la même station.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX. — Les prélèvements d'aérosols de la microcouche de surface et d'eau de mer ont été effectués (en prenant toutes précautions contre les pollutions) durant la mission Midlante du N/O *Jean-Charcot* en mai 1974 (*voir* carte). Chaque échantillon d'aérosol a été obtenu par filtration de 1 200 à 1 900 m³ d'air au travers de filtres en fibre de verre « Whatman GF-B ». La microcouche de surface (épaisseur 0,44 mm) a été prélevée au moyen d'un tamis [7] et l'eau de mer sous-jacente, par immersion de touries à 20 cm sous la surface de l'océan; tous les échantillons sont aussitôt filtrés au travers de membranes « Whatman GF-C », pores de diamètre moyen (1,2 μm). Les lipides des particules retenues par les filtres sont extraits à bord à l'aide d'un appareil de Soxhlet, par le mélange benzène-méthanol 1 : 1. Les lipides dissous sont extraits par $HCCl_3$ de l'eau de mer filtrée. Les stérols totaux sont isolés de la fraction insaponifiable [8] puis acétylés. Ils ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (« OV 101 » et « OV 225 ») et les résultats ont été confirmés par CPG (colonne capillaire « SE 52 ») couplée à un spectromètre de masse « R 10-10 », mis à notre disposition par la « Société Ribermag ».

TABLEAU I

Concentrations des stérols dans les échantillons d'aérosols, de la microcouche de surface et d'un prélèvement représentatif de la station A_2

	Aérosols (ng/m³) d'air			Eau sous-jacente (μg/l)		Microcouche de surface (μg/l)	
Échantillons	A_1	A_2	A_3	Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire
Concentrations	9,2	6,0	2,2	0,50	0,16	3,90	2,90

RÉSULTATS. — *Les concentrations en stérols* pour les trois aérosols sont représentées dans le tableau I. Ces concentrations varient de 2,2 à 9,2 $ng.m^{-3}$, les plus élevées correspondant à des conditions de mer agitée (trajet A_1, *voir* carte). Les concentrations en stérols

TABLEAU II

Compositions en stérols (% des stérols totaux)

Stérols	Aérosols A_1	Aérosols A_2	Aérosols A_3	Eau sous-jacente D	Eau sous-jacente P	Microcouche de surface D	Microcouche de surface P
24-Norcholestadiénol	ND	ND	ND	5,2	ND	0,4	ND
22-cisdéhydrocholestérol	ND	ND	ND	ND	4,2	0,8	1,3
22-transdéhydrocholestérol	ND	ND	5,1	ND	4,2	0,9	3,3
Cholestérol	40,9	78,3	65,5	18,9	56,2	29,7	76,5
Cholestanol	5,7	7,6	12,0	3,2	5,9	5,8	4,0
Brassicastérol + Crinostérol	40,8	1,1	1,9	6,9	10,6	2,9	5,3
24-méthylènecholestérol	ND	3,6	4,3	4,0	10,4	6,4	1,9
Campestérol + 22-dihydrobrassicastérol	ND	ND	ND	2,8	ND	3,6	1,6
Fucostérol	0,6	1,2	ND	9,7	1,8	ND	1,5
β-sitostérol	12,0	8,2	11,2	33,8	6,7	49,5	4,6
Avénastérol	–	–	–	15,5	–	–	–

ND, non détecté; D, dissous; P, particulaire. D'autres stérols comme le stigmastérol, l'avénastérol et le 22-déhydrocholestanol ont été occasionnellement détectés dans certains échantillons, mais leur présence n'est pas constante.

de l'eau sous-jacente sont de 0,50 et 0,16 $\mu g.l^{-1}$ (fraction dissoute et particulaire, respectivement). Les stérols sont accumulés dans la microcouche de surface (dissous 3,90 et particulaire 2,90 $\mu g.l^{-1}$) soit des enrichissements de 7,8 (dissous) et 18,1 (particulaire).

Les compositions en stérols des trois aérosols et d'un échantillon représentatif d'eau de mer de la région 28°19'N; 21°00'W, sont représentés dans le tableau II. Les échantillons A_2 et A_3 sont semblables, caractérisés par la prédominance du cholestérol (65 et 78 %) sur les autres stérols. L'échantillon A_1 diffère des autres aérosols par l'importance du brassicastérol (ou son 24-épimère, le crinostérol) soit 40,8 % des stérols totaux. Ce stérol est le plus abondant dans certaines diatomées ([1], [9]) et cette teneur dans l'atmosphère peut être liée à des projections dues à l'état de mer agitée observé à ce moment.

La microcouche de surface et l'eau sous-jacente ont approximativement la même composition. Dans les fractions dissoutes, le β-sitostérol prédomine largement devant le cholestérol, témoin probable d'un marquage terrigène, quasi omni-présent, même loin des côtes. Inversement, comme pour les aérosols, le cholestérol domine dans les particules.

CONCLUSION. — Ces résultats montrent des similitudes entre les compositions en stérols des aérosols et de la fraction particulaire de la microcouche de surface et de l'eau de mer. Ils sont en faveur de l'hypothèse selon laquelle les stérols de l'atmosphère marine proviendraient de la microcouche superficielle par un mécanisme d'éjection lié au pétillement de la mer. Bien que la quantité de stérols présents dans l'atmosphère aux points étudiés ne soit que de quelques nanogrammes par mètre cube, à l'échelle du globe c'est une quantité considérable de stérols qui est ainsi mise en circulation. L'impact bio-écologique de ces stérols atmosphériques issus du milieu marin reste à préciser, car au cours de leur transport par les aérosols, ils vont suivre des chemins variés, dépendant des vents, et être réintroduits dans des cycles biologiques aussi bien en milieu marin qu'en milieu terrestre.

(*) Remise le 28 janvier 1980.

[1] W. Y. HUANG et W. G. MEINSCHEIN, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1979, p. 739-745.

[2] J. L. BOUTRY, A. SALIOT et M. BARBIER, *Experientia*, 35, 1979, p. 1541-1543.

[3] A. KANAZAWA et S. I. TESHIMA, *J. Oceanogr. Soc. Jap.*, 27, 1971, p. 207-212.

[4] A. SALIOT et M. BARBIER, *Deep-sea Res.*, 20, 1973, p. 1077-1082.

[5] R. B. GAGOSIAN, *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1975, p. 1443-1454.

[6] R. B. GAGOSIAN, *Limnol. Oceanogr.*, 21, 1976, p. 702-710.

[7] J. C. MARTY, *Thèse de Doctorat de 3e Cycle*, Université Pierre-et-Marie-Curie.

[8] J. C. MARTY, A. SALIOT, P. BUAT-MÉNARD, R. CHESSELET et K. A. HUNTER, *J. Geophys. Res.*, 84, 1979, p. 5707-5717.

[9] A. KANAZAWA, M. YOSHIOKA et S. I. TESHIMA, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 37, 1971, p. 899-903.

D. T. et M. B. : *Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette;*

J. C. M. et A. S. : *Laboratoire de Physique et Chimie Marines, C.N.R.S., Université Pierre-et-Marie Curie,* Tour 24, *place Jussieu,* 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet du chlorure de sodium sur une microémulsion. Étude par RMN du [19]F.* Note (*) de **Thoai Nguyen** et **Hamid Hadji Ghaffarie**, transmise par Georges Champetier

L'effet du chlorure de sodium sur une microémulsion est étudié par RMN du fluor. Les paramètres suivants sont examinés : salinité et fraction volumique de l'eau, concentration et nature du surfactant. L'effet principal est une décroissance de la concentration en alcool à l'interface. Les facteurs contribuant à la formation des petites micelles renforcent la stabilité de la microémulsion.

The effect of brine on a microemulsion is studied by [19]F NMR. The following parameters are examined: salinity and volume fraction of water, nature and concentration of surfactant. The main effect is a decrease of the alcohol concentration at the interface. Factors which lead to the formation of small micelles reinforce the stability of the microemulsion.

Grâce à l'emploi d'un alcool en conjugaison avec un agent de surface, on peut obtenir une dispersion très fine de l'eau dans l'huile ou de l'huile dans l'eau. Cette dispersion appelée microémulsion a une apparence limpide; elle est stable dans le temps. Le rôle de l'alcool dans cette stabilité est essentiel. Nous avons montré dans un article récent [1] qu'il est possible d'étudier la répartition de l'alcool dans les différentes phases d'une microémulsion,en incorporant à l'alcool une faible proportion de son homologue fluoré et en observant la microémulsion par la RMN du [19]F. Dans cette Note nous avons voulu appliquer cette méthode à l'étude d'une microémulsion quand on y introduit du chlorure de sodium. Généralement ce sel provoque un relargage d'eau, voire une destruction de la microémulsion. Il peut y avoir, cependant, un effet de stabilisation si la concentration en sel est faible [2].

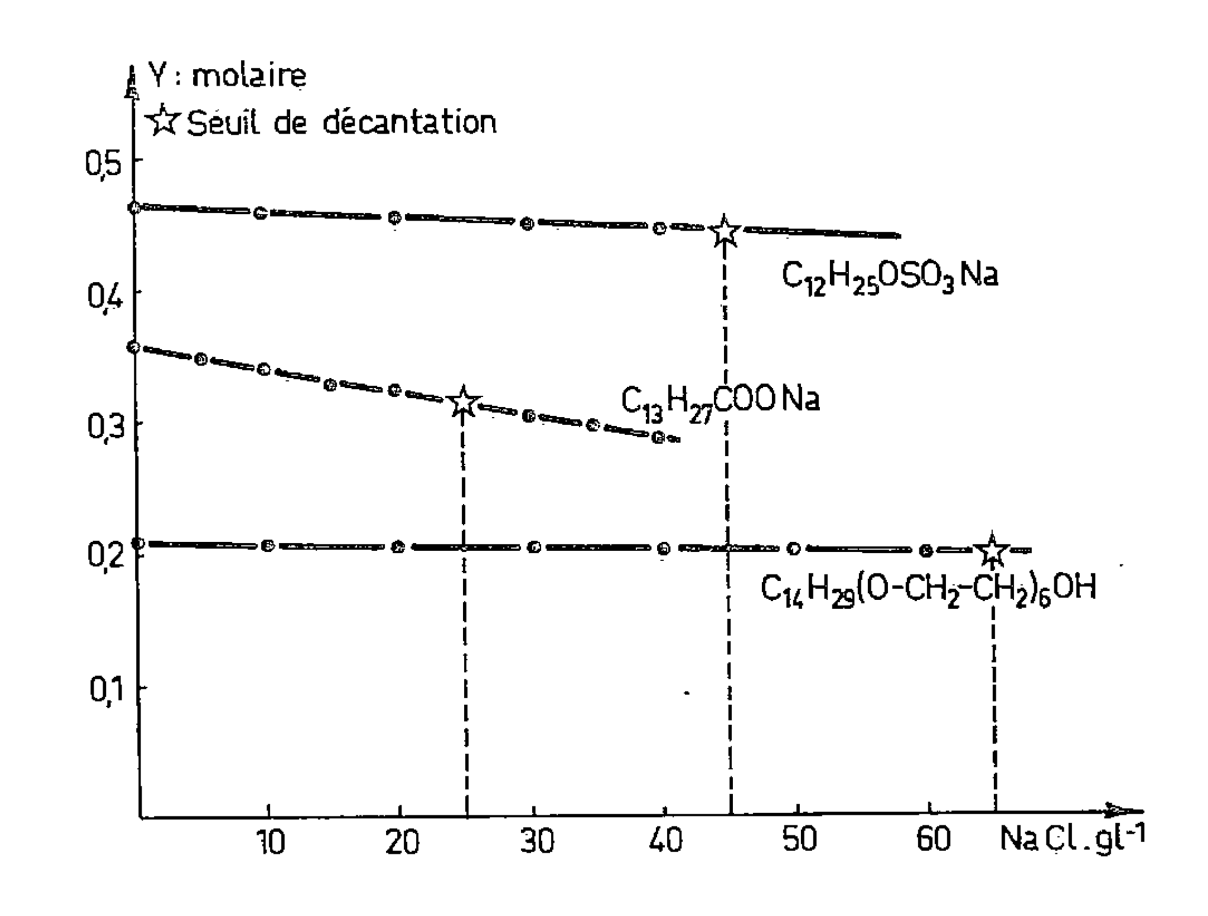
Résultats et discussions. — D'après Adamson et coll. [3], l'introduction du sel dans l'eau provoque un déplacement de l'alcool de la phase eau vers la phase huile. Si ce déplacement se produit également à l'interface, son aire peut en être affectée et par là le diamètre des micelles. Nous avons étudié l'action du chlorure de sodium sur une microémulsion faite à partir de 1 g d'eau, 2,2 g d'hexane, 0,9 g d'hexanol et 0,72 g de myristate de sodium. Cette microémulsion reste stable quand on introduit du sel jusqu'à 20 g/l. Au-delà de cette valeur, on voit apparaître un trouble suivi d'un relargage partiel de l'eau. Nous avons groupé dans le tableau I les résultats obtenus par la RMN du [19]F.

Tableau I

δ obs (Hz)	NaCl (gl^{-1})	% D	y_g	Y
1 068........	0	0	0,169	0,190
1 065........	5	0	0,165	0,186
1 060........	10	0	0,159	0,181
1 056........	15	0	0,154	0,176
1 050........	20	0	0,146	0,168
1 041........	25	0,1	0,139	0,162
1 040........	30	1	0,136	0,158
1 033........	35	3,5	0,123	0,146
1 028........	40	6	0,116	0,138
1 022........	45	8,8	0,108	0,130

Effet du sel sur une microémulsion composée de 2,2 g d'hexane, de 0,9 g d'hexanol, de 0,72 g de savon $C_{13}H_{27}COONa$, et de 1 g d'eau. %D, pourcentage d'eau décantée; y_g, quantité d'alcool à l'interface; Y, fraction pondérale de l'alcool à l'interface. Référence interne : Fluoro-3 Proponol.

On observe qu'il y a effectivement une décroissance régulière de la concentration en alcool à l'interface et ceci même au-delà du seuil de décantation de l'eau. On peut distinguer deux modes d'évolution de la microémulsion. Le premier a lieu depuis l'eau pure jusqu'à une eau contenant 20 g/l de sel : la concentration en alcool à l'interface décroit de la valeur 0,190 à la valeur 0,168 entraînant comme conséquence une diminution de l'aire de l'interface. Comme la microémulsion garde toute son eau, cette diminution doit s'opérer par une coalescence des micelles en micelles plus grandes et la microémulsion devient de moins en moins stable. Un deuxième mode d'évolution se manifeste au-delà de 20 g/l de sel, par



Variation du taux d'alcool à l'interface
en fonction de la salinité de l'eau et seuil de décantation d'eau.

un relargage d'eau et une diminution de la concentration en alcool à l'interface; le premier phénomène étant plus important que le second. Comme le rayon du noyau d'eau des micelles est lié à sa surface S et à son volume V par la relation $R = 3V/S$, il en résulte une décroissance des valeurs de R. Le deuxième mode d'évolution correspond donc à la formation des micelles plus petites.

Pour une même fraction volumique d'eau, la concentration en alcool et en savon à l'interface détermine l'aire du film interfacial et par conséquent le rayon des noyaux d'eau des micelles. Elle détermine aussi par le poids relatif $P = A_{cw}/A_{co}$ du nombre des groupes fonctionnels hydrophiles (A_{CW}) et du nombre des groupes CH_2 des chaînes alkyle lipophiles (A_{CO}), le caractère plus hydrophile ou plus lipophile de l'interface [4]. Pour étudier l'influence de la concentration en savon, nous avons comparé les microémulsions faites avec 2,2 g d'hexane, 1 g d'eau et des quantités croissantes de myristate de sodium. Quand il y a plus de savon les seuils de décantation d'eau sont plus élevés et l'interface fixe moins d'alcool.

TABLEAU II

Quantité de savon (g)	0,32	0,42	0,52	0,62	0,72
Seuil de décantation (g/l)	9	15	18	22	25
Quantité d'hexanol nécessaire (g)	0,48	0,55	0,65	0,75	0,8
C% alcool à l'interface à 0 g/l d'eau	0,405	0,382	0,374	0,375	0,358
P	0,098	0,097	0,096	0,096	0,095
P au seuil de décantation	0,093	0,092	0,092	0,093	0,092

On remarque aussi que le paramètre P qui caractérise le caractère plus hydrophile ou plus lipophile de l'interface est très peu modifié quand on fait varier la concentration en savon du simple au double. Quand on ajoute du sel P décroît, il montre que l'interface est devenue moins hydrophile. Il y a là une analogie entre l'action du sel sur une microémulsion et sur une solution micellaire [5].

Quand on accroît la fraction volumique de l'eau de 1 à 2 et 3 g en gardant les mêmes quantités d'hexane (2,2 g) et de savon (0,72 g), les quantités d'alcool nécessaires sont : (0,8, 1,1, 1,25 g). Les seuils de décantation d'eau décroissent très vite. Ils sont respectivement de 25, 11 et 3 g/l de sel. A l'interface, le paramètre P croît par un afflux d'alcool. Celui-ci passe de 0,169 à 0,329 et 0,441 g. L'interface est devenue plus hydrophile.

Toutes choses égales, si on change la nature des groupes fonctionnels des molécules de savon, on observe que la concentration en alcool à l'interface varie dans l'ordre suivant : $R\text{-}OSO_3Na \geqq R\text{-}COONa > R\text{-}(OCH_2CH_2)_6\,OH$.

Compte tenu des aires associées à chacun de ces groupes fonctionnels, le savon carboxylate donne des micelles plus grandes que les deux autres savons. Quand on introduit le sel, la décroissance de la concentration en alcool à une interface faite avec ce savon est aussi plus rapide; il donne donc les microémulsions les moins stables (*fig.*).

CONCLUSION. — Le sel introduit dans une microémulsion chasse l'alcool de l'interface et rend celle-ci moins hydrophile. La décroissance de la concentration en alcool à l'interface et donc la résistance à l'action du sel d'une microémulsion varie principalement avec la nature du savon, sa concentration, et la fraction volumique de l'eau. Comme ces éléments déterminent les diamètres des micelles il semble bien qu'il y ait un lien direct entre les tailles des micelles et la résistance d'une microémulsion à l'action du sel.

(*) Remise le 19 novembre 1979, acceptée après révision le 28 janvier 1980.

[1] T. NGUYEN et H. HADJI GHAFFARIE, *J. Chim. Phys.*, 75, 1979, p. 513.

[2] R. L. REED et R. N. HEALY, *Improved Oil Recovery and Polymer Flooding*, D. O. SHAH et R. S. SCHECHTER, éd., Acad. Press, New York, 1977, p. 383.

[3] W. C. TOSCH, S. C. JONES et A. W. ADAMSON, *J. Colloid Interface Sc.*, 31, 1969, p. 297.

[4] P. A. WINSOR, *Trans. Farad. Soc.*, 44, 1948, p. 376.

[5] K. SHINODA et H. TAKEDA, *J. Colloid Interface Sc.*, 32, 1970, p. 642.

C.E.R.C.O.A., C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.

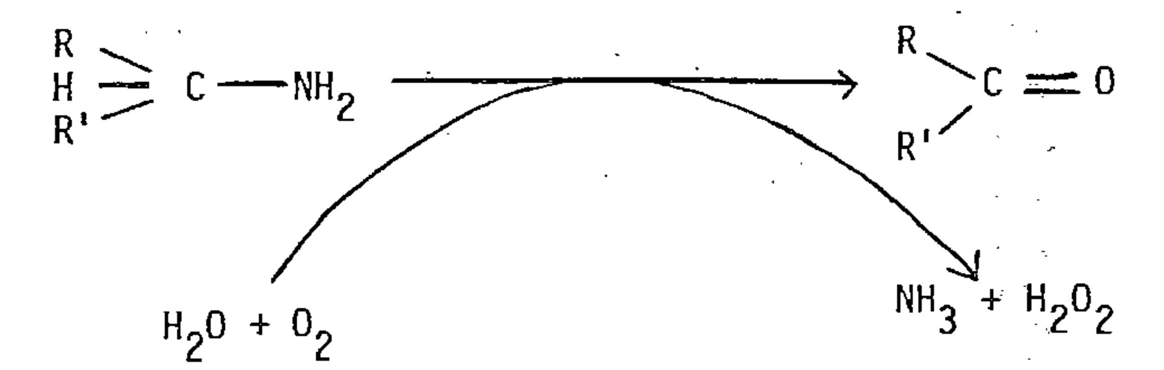
CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes biomimétiques du cuivre (II) avec des bases de Schiff formées entre le pyridoxal et diverses amines biogéniques*. Note (*)

de **Françoise Nepveu, Jean-Pierre Laurent** et **Michel Massol**, présentée par Fernand Gallais.

Un certain nombre de complexes de l'ion Cu^{2+} avec les bases de Schiff formées par le pyridoxal et diverses amines biogéniques (butylamine, benzylamine, phényléthylamine, tyramine, noréphédrine, octopamine, norfénéfrine, norphényléphrine, 3.4-dichlorophényléthanolamine) ont été préparés et caractérisés (analyse élémentaire, conductibilité, spectrographies infrarouge et électronique, propriétés magnétiques). Suivant la nature de l'amine, alkyl- ou aryl-amine d'une part et phényléthanolamine d'autre part, la base de Schiff se comporte comme un coordinat bidentate ou tridentate.

Some Cu^{2+} complexes of the Schiff bases formed by the reaction of pyridoxal with various biogenic amines (butylamine, benzylamine, phenylethylamine, tyramine, norephedrine, octopamine, norfenefrine, norphenylefrine, 3,4-*dichlorophenylethanolamine) have been prepared and characterized by elemental analysis, conductivity measurements, infrared and electronic spectroscopy and magnetic determinations. According to the nature of the amine, involved alkyl- or aryl-amine on one hand and phenylethanolamine on the other hand, the Schiff base behaves as a bidentate or a tridentate ligand.*

Du fait de l'importance des dérivés de la vitamine B_6 et de l'ion Cu (II) dans certaines réactions enzymatiques de désamination oxydative d'amines biogéniques ([1], [2]), nous avons synthétisé de nouveaux complexes du cuivre avec les bases de Schiff formées entre le pyridoxal et des amines ou amino-alcools d'intérêt biologique. Ces complexes sont considérés ici du point de vue structural avant d'être proposés comme modèles biomimétiques capables d'aider à la compréhension du mécanisme de cette importante réaction de catabolisme que l'on peut représenter par le schéma suivant :



Dans la même optique certaines études ont envisagé la complexation du cuivre par des imines issues du salicylaldéhyde, mais ces complexes se sont révélés inaptes à mimer *in vitro* la réaction de désamination oxydative [3] et ces travaux n'ont pas été développés. Dans le cas des imines dérivant du pyridoxal (ou de son phosphate) au contraire, l'effet électrophile de l'azote pyridinique devrait permettre la déprotonation du carbone en α du groupement NH_2 de l'amine et ainsi favoriser la réaction de désamination oxydative.

Au cours de travaux antérieurs ([4], [5]) nous avons abordé l'étude du pyridoxol, du pyridoxal et de certaines imines de cet aldéhyde. Les données ainsi obtenues nous serviront de base pour aborder l'étude de complexes modèles de l'ion cuivrique avec les bases de Schiff (symbolisés par PL = NR) (cf. *fig.* 1 β) formées par le pyridoxal (symbolisé par PL) (cf. *fig.* 1 α) et diverses amines RNH_2. R est constitué successivement par CH_3-$(CH_2)_3$-(butylamine), C_6H_5-CH_2-(benzylamine), C_6H_5-$(CH_2)_2$-(phényléthylamine), (*p*-OH-C_6H_5)-$(CH_2)_2$-(tyramine), C_6H_5-CH (OH)-CH (CH_3)-(norephédrine), (*p*-OH-C_6H_5)-CH (OH)-CH_2-(octopamine, (*m*-OH-C_6H_5)-CH (OH)-CH_2-(norfénéfrine) (*o*-OH-C_6H_5)-CH (OH)-CH (CH_3)-(norphényléphrine), (3,4-Cl_2-C_6H_5)-CH (OH)-CH_2-(dichloro 3,4-phényléthanolamine) les amines sont désignés respectivement par BuA, ByA, PeA, TA, Nede, OA, Nffe, Nppe, 2 ClPeoA).

Préparation et caractérisation. — Certaines bases de Schiff (PL = NR, R = BuA, ByA, PeA, TA) ont pu être isolées à l'état libre. Elles sont obtenues à partir d'un mélange en quantités équimoléculaires de chlorhydrate de pyridoxal et d'amine dans le méthanol; après une période d'agitation (1 h à 20°C), la base de Schiff est extraite à l'acétone puis purifiée par recristallisation dans le méthanol. D'autres bases de Schiff ne sont pas isolables mais, dans tous les cas, il est possible d'obtenir le complexe. Dans ce but, à un mélange formé de quantités équimoléculaires de pyridoxal, d'amine et d'acétate de sodium dans l'éthanol, on ajoute un excès d'acétate de cuivre pur. L'ensemble est ensuite chauffé au reflux pendant quelques heures.

Dans le cas des alkyl- ou aryl-amines (BuA, ByA, PeA, TA) les complexes sont isolés par extraction (acétate d'éthyle). Ils sont solubles dans les alcools et sont recristallisés à partir du méthanol. Dans le cas des phényléthanolamines (Nede, OA, Nffe, Nppe, 2 ClPeoA) les complexes précipitent. Ils sont isolés par filtration puis lavés à l'eau, à l'éther et séchés. Ils sont insolubles dans les alcools mais solubles dans le diméthylformamide.

Leurs principales caractéristiques sont réunies dans le tableau.

Tableau

R	Analyse élémentaire				Infrarouge		Visible			
	C (%)	H (%)	N (%)	Cu (%)	ν (C=N) (cm^{-1})	ν (C=O) (cm^{-1})	Solvant	λ_{max} (nm)	ε ($mole^{-1}.cm^{-1}.l^{-1}$)	μ_{eff} (μ_B)
					$(PL=NR)_2$ Cu					
BuA	56,96 ([a])	6,79	10,82	12,37	1 620 ([c])	1 507	EtOH ([e])	604	116	1,74 ([g])
	(56,95) ([b])	(6,77)	(11,07)	(12,55)	(1 633) ([d])	(1 540)				
ByA	62,72	5,21	9,49	10,83	1 620	1 523	EtOH	628	132	1,90
	(62,75)	(5,26)	(9,75)	(11,06)	(1 628)	(1 540)				
PeA	63,58	5,73	9,34	10,32	1 620	1 528	DMF ([f])	623	136	1,94 (8)
	(63,82)	(5,69)	(9,30)	(10,55)	(1 627)	(1 545)				
TA	59,34	5,83	8,07	9,28	1 620	1 515	DMF	605	128	1,75
	(60,60)	(5,40)	(8,83)	(10,02)	(1 610)	(1 540)				
					(PL=NR) Cu					
Nede	53,82	5,06	7,49	16,79	1 630	1 520	EtOH	610	300	1,95
	(56,42)	(5,01)	(7,74)	(17,55)						
OA	50,56	4,32		16,42	1 630	1 510	–	–	–	1,86
	(52,81)	(4,43)	(7,70)	(17,46)						
Nffe	50,58	4,29		16,39	1 630	–	DMF	595	280	1,96
	(52,81)	(4,43)	(7,70	(17,46)						
Nppe	49,13	4,83		15,16	1630	–	DMF	606	208	1,93
	(54,03)	(4,80)	(7,41)	(16,81)						
2 ClPeOA	44,71	3,50		16,41	1 630	1 520	DMF	595	172	1,88
	(46,11)	(3,38)	(6,72)	(15,24)						

([a]) valeurs expérimentales; ([b]) valeurs théoriques; ([c]) spectres enregistrés à l'état solide en pastille de KBr; ([d]) valeurs relatives à la base de Schiff non complexée; ([e]) éthanol; ([f]) diméthylformamide; ([g]) mesures effectuées à température ambiante.

Les résultats d'analyse élémentaire conduisent à envisager deux types de formulation

(*a*) $(PL=NR)_2Cu$ si R=BuA, ByA, PeA, TA,

(*b*) (PL=NR) Cu si R=Nede, OA, Nffe, Nppe, 2 ClPeoA.

Les mesures de conductimétrie montrent d'autre part que tous les complexes sont moléculaires. On obtient en effet pour la conductibilité Λ_M des valeurs toujours inférieures à $5\ \Omega^{-1}.\text{mole}^{-1}.\text{cm}^{+2}$ (solutions 10^{-3} M dans le diméthylformamide).

Ces deux séries de résultats conduisent à admettre que, dans la première famille de complexes (*a*), les bases de Schiff se comportent vis-à-vis de l'ion Cu^{++} comme des coordinats bidentates. En ce qui concerne le deuxième type de complexes (*b*), le problème est plus délicat. De par leur géométrie propre les imines considérées n'offrent pas quatre sites de complexation disponibles simultanément mais elles peuvent jouer le rôle de coordinats tridentates.

(α) PL (β) (PL = NR)

Fig. 1.

Dans cette hypothèse, les résultats analytiques et des considérations de balance de charges suggèrent une structure polynucléaire, un des sites de l'imine jouant le rôle de pont entre deux ions Cu^{2+}. Les autres éventualités, par exemple l'intervention de complexes mononucléaires du cuivre (II) di ou tricoordonnées, ne semblent pas cohérentes avec l'allure des spectres électroniques.

(*a*) $[(PL=NR)_2\ Cu]$ (*b*) $[(PL=NR)\ Cu]_n$

Fig. 2.

Les fréquences de vibration infrarouge caractérisant les fonctions imine d'une part ($\nu C=N \sim 1\,520\ cm^{-1}$), et phénolique d'autre part ($\nu C=O \sim 1\,505\ cm^{-1}$), conservent sensiblement les mêmes valeurs dans les deux types de complexes. Les déplacements observés par rapport aux bases de Schiff libres sont cohérents avec l'intervention de l'azote de la fonction imine et de l'oxygène phénolique du pyridoxal dans la complexation. Cette intervention s'accompagnerait d'une diminution du caractère double des liaisons C=N et C–O et justifierait l'abaissement de fréquence observé (*cf.* tableau). En aucun cas, il n'apparaît de bande vers $1\,560\ cm^{-1}$ qui indiquerait la formation de ponts O–Cu–O par l'intermédiaire des oxygènes phénoliques du pyridoxal [6]. Ceci permet de penser que dans le cas des alcoolamines étudiées les ponts se font par l'intermédiaire du groupement hydroxy de la chaîne latérale aminée.

D'autre part, les spectres électroniques présentent, dans le visible, une bande large vers 600 nm. Bien que la position de cette absorption varie peu suivant la nature de l'amine, les spectres présentent de nettes différences. Dans le cas des complexes (*a*), la bande est peu intense, large et en partie masquée par les bandes de transfert de charge du coordinat.

Au contraire, pour les complexes (*b*), cette bande est relativement intense et isolée. Certains auteurs ([7], [8]) ont observé des différences du même genre entre complexes mononucléaires et polynucléaires.

Les différents complexes présentent un moment magnétique normal, (1,74 à 1,96 μ_B) à température ambiante. La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a été étudiée dans le cas du complexe (PL = Nede) Cu [complexe de type (*b*)]. Elle s'effectue suivant la loi de Curie-Weiss et, dans l'hypothèse d'un dimère, les résultats sont réprésentés par la loi X_A (T + 14,2 K) = 0,8. La valeur de la température de Curie, bien que faible (14,2 K), suggère de légères interactions d'échange antiferromagnétique entre ions cuivriques, ce qui est en faveur d'une structure polymère.

Dans ces conditions l'ensemble des données relatives aux complexes (*a*) $[(PL=NR)_2Cu]$ présentées dans ce travail, s'accorde avec un environnement plan carré des ions cuivriques quand les bases de Schiff (PL=NR) sont obtenues à partir d'amines ne comportant pas de fonction alcool dans la chaîne latérale (BuA, ByA, PeA, TA). Ce plan peut d'ailleurs être déformé. Il pourrait en être ainsi dans le cas des complexes obtenus à partir de la benzylamine et de la phényléthylamine comme le suggère le déplacement vers les basses énergies de la bande observée dans le visible. La structure proposée pour ces complexes est schématisée dans la figure 2 *a*.

Dans le cas de complexes (*b*), $[(PL=NR)\,Cu]_n$, la structure, suggérée par diverses observations (faible solubilité, analyse, spectre électronique, propriétés magnétiques), serait de type polynucléaire (cf. *fig.* 2 *b*) sans qu'il soit possible de préciser la taille de l'édifice. Le pontage entre ions cuivriques est assuré par l'oxygène alcoolique de la chaîne aminée.

(*) Remise le 28 janvier 1980.

[1] G. A. HAMILTON, in *Pyridoxal Catalysis : Enzymes and Model Systems,* E. E. SNELL, A. E. BRAUNSTEIN, E. S. SEVERIN et Yu M.TORCHINSKY, éd., Interscience, New York, 1968, p. 375.
[2] *Monoamine Oxydase and its Inhibition,* Ciba Foundation Symposium 39, Elsevier, 1976.
[3] R. H. HOLM, in *Inorganic Biochemistry,* 2, G. L. EICHHORN, éd., Elsevier, 1973, p. 1137.
[4] R. HARAN, F. NEPVEU JURAS et J. P. LAURENT, *Org. Magn. Res.*, 10, 1977, p. 203.
[5] R. HARAN, M. MASSOL, J. P. LAURENT et F. NEPVEU JURAS, *Org. Magn. Res.* (sous presse).
[6] G. E. BATLEY et D. P. GRADDON, *Aust. J. Chem.*, 20, 1967, p. 885.
[7] S. YAMADA, Y. KUGE et T. YAMAYOSHI, *Inorg. Chim. Acta*, 8, 1974, p. 29.
[8] E. R. PURDY, *Ph. D. Thesis,* State University of New York, Stony Brook, 1976.

F. N. et M. M. : *Laboratoire de Chimie bioinorganique, Université Paul-Sabatier,* 38, *rue des Trente-six-ponts,* 31400 *Toulouse.*

J.-P. L. : *Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., associé à l'Université Paul-Sabatier,* 205, *route de Narbonne,* 31400 *Toulouse.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Stabilité de quelques complexes de l'argent (I) dans la méthylisobutylcétone*. Note (*) de **Jean-Yves Cabon, Maurice L'Her** et **Jacqueline Courtot-Coupez**, présentée par Gaston Charlot.

Les formules et les constantes de stabilité des complexes de l'argent (I) avec les ions chlorure, bromure et iodure dans la méthylisobutylcétone ont été déterminées par potentiométrie en milieu perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M à 25°C.

Equilibrium constants between silver, chloride, bromide and iodide ions in methylisobutylketone have been determined potentiometrically in a 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate medium at 25°C.

Nous avons entrepris d'étudier la stabilité de quelques complexes de l'argent (I) en solution dans la méthylisobutylcétone, solvant peu dissociant ($\varepsilon = 12{,}66$ à 25°C [1]) couramment utilisé en extraction. Après avoir examiné le comportement de l'électrode d'argent afin de disposer d'une méthode de mesure de l'activité du cation argent (I), nous avons déterminé les formules et les constantes de stabilité des complexes de ce cation avec les anions chlorure, bromure et iodure en présence de perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M à 25°C.

Étude du système $Ag(s)/Ag^+$ en milieu Bu_4NClO_4 0,1 M. — Les variations du potentiel pris par une électrode d'argent en équilibre avec des solutions de concentration variable en perchlorate d'argent, en présence de perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M, obéissent à la loi de Nernst; la courbe $E = f\{\log|Ag|_{anal}\}$ est une droite de pente 0,059 pour des concentrations analytiques en argent (I) variant de 10^{-4} à 10^{-2} M. L'expression du potentiel fait intervenir les équilibres suivants :

$$Ag^+ + ClO_4^- \rightleftarrows AgClO_4, \quad pK = -4{,}3 \quad [2],$$

$$Bu_4N^+ + ClO_4^- \rightleftarrows Bu_4NClO_4, \quad pK = -3{,}6 \quad [2].$$

Pour des concentrations en perchlorate d'argent comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} M, la concentration en ions ClO_4^- provenant de la dissociation de $AgClO_4$ est négligeable devant celle provenant de l'électrolyte support. Celle-ci est calculée à partir des équations

$$K_{Bu_4NClO_4} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C y_\pm^2} \quad \text{et} \quad \ln y_\pm = \frac{-A(\alpha C)^{1/2}}{1 + Ba(\alpha C)^{1/2}}.$$

Les paramètres ont leur signification usuelle; a, la distance minimale d'approche est fixée arbitrairement à 5 Å.

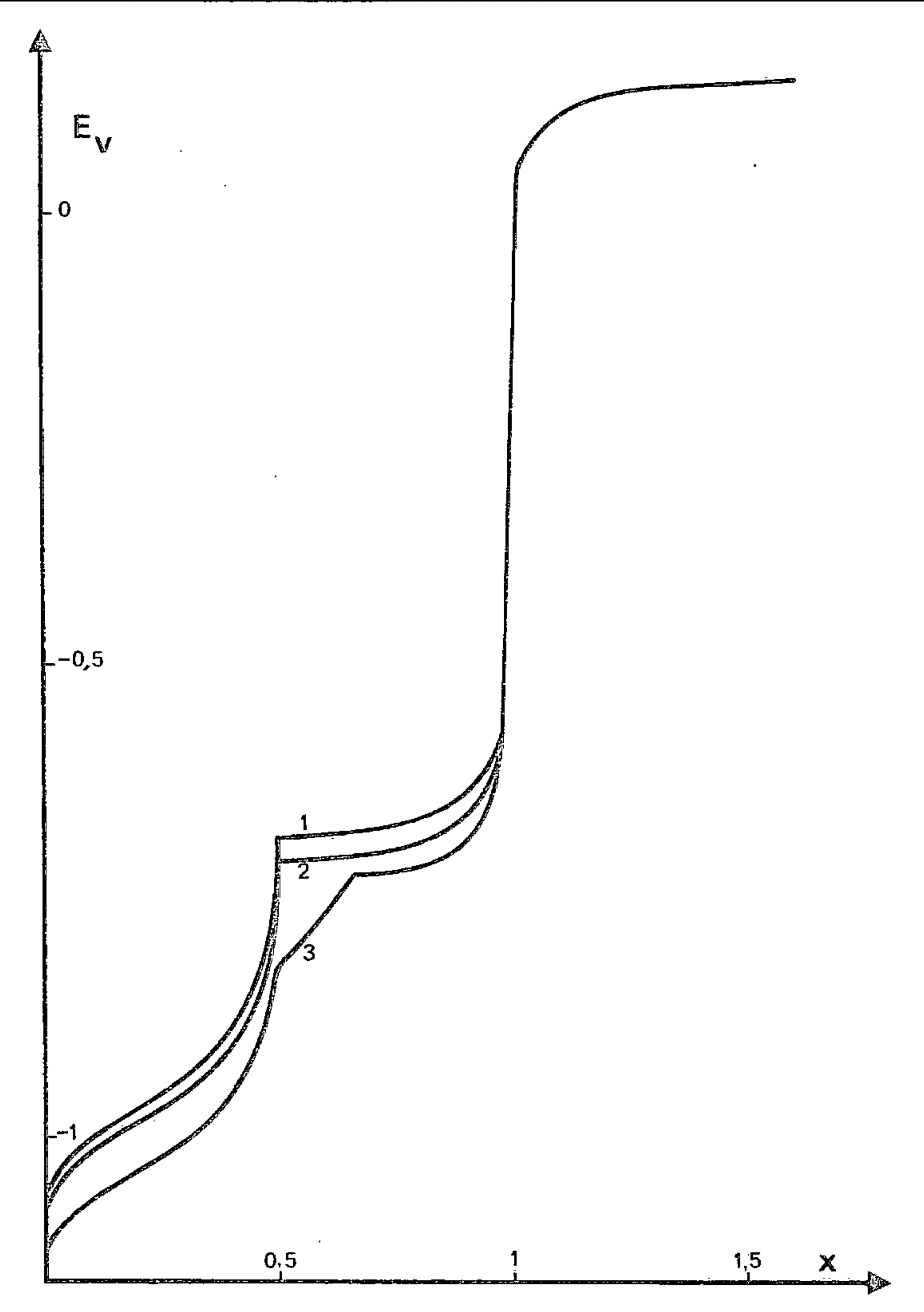
Dans ces conditions, pour une concentration analytique en perchlorate de tétrabutylammonium $C = 0{,}1$ M, on obtient :

$$|ClO_4^-| = 0{,}021\ \text{M} \quad \text{et} \quad y_\pm = 0{,}22.$$

La valeur numérique de $y_\pm$ permet alors de calculer les constantes K' relatives aux concentrations, à force ionique 0,021 M, à partir des constantes thermodynamiques que nous avons précédemment déterminées [2].

L'expression de la constante relative à l'équilibre de dissociation du perchlorate d'argent, en présence d'électrolyte support qui tamponne le milieu en ions ClO_4^-, peut être écrite sous la forme

$$\frac{|AgClO_4|}{|Ag^+|} = K'_{AgClO_4} \cdot |ClO_4^-| = \text{Cte} = k.$$



Titrages potentiométriques par le perchlorate d'argent 0,025 M en milieu Bu_4NClO_4 0,1 M.
Courbe 1, Bu_4NCl 0,01 M; Courbe 2, Bu_4NBr 0,01 M; Courbe 3, Bu_4NI 0,01 M.

A partir du bilan relatif à l'argent (I), on détermine alors la concentration en ions argent (I) :

$$|Ag^+| = |Ag|_{anal} \cdot \frac{1}{1+k}.$$

En conséquence, l'expression du potentiel d'équilibre peut être écrite :

$$E_{eq} = E_c'^0 - 0{,}059 \log\{1+k\} + 0{,}059 \log |Ag|_{anal} = E_c''^0 + 0{,}059 \log |Ag|_{anal}.$$

Ainsi, en milieu Bu_4NClO_4 0,1 M, l'électrode d'argent est indicatrice de la concentration analytique en perchlorate d'argent. La valeur de $E''^0_{c\,Ag/Ag^+}$ rapporté au potentiel normal conditionnel en milieu Bu_4NClO_4 0,1 M du système ferrocène-ferricinium est : $E''^0_{c\,Ag/Ag^+} = 0{,}300$ V.

ÉTUDE DES COMPLEXES CHLORURE, BROMURE ET IODURE DE L'ARGENT (I) EN MILIEU Bu_4NClO_4 0,1 M. — L'électrode d'argent est indicatrice de la concentration analytique de l'argent (I) en présence de perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M. Nous l'avons

utilisée pour déterminer par des mesures potentiométriques, les formules et les constantes de stabilité des complexes de l'argent (I) avec les anions chlorure, bromure et iodure dans ce milieu. Ces résultats ont été acquis à partir de l'exploitation mathématique [3] des courbes de titrage obtenues lors de l'addition d'une solution de perchlorate d'argent à une solution d'halogénure de tétrabutylammonium en présence de perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M.

Les courbes de titrage potentiométrique des solutions de Bu_4NCl et de Bu_4NBr par le perchlorate d'argent sont semblables et présentent un point singulier pour $x=0{,}5$ (*fig.*). Le complexe soluble formé au début du titrage correspond à la réaction globale

$$[AgClO_4+Ag^++ClO_4^-]+2[Bu_4NX+X^-+Bu_4N^+] \rightleftarrows [AgX_2NBu_4+AgX_2^-+Bu_4N^+]+[Bu_4NClO_4+Bu_4N^++ClO_4^-].$$

L'analyse de la courbe de titrage permet de déterminer la constante conditionnelle de formation du complexe β_{21}^c :

$$\beta_{21}^c=\frac{[|AgX_2NBu_4|+|AgX_2^-|]}{[|AgClO_4|+|Ag^+|]\,[|Bu_4NX|+|X^-|]^2} =\beta'_{21}\cdot\frac{[K'_{AgX_2NBu_4}|Bu_4N^+|+1]}{[K'_{AgClO_4}|ClO_4^-|+1]\,[K'_{Bu_4NX}|Bu_4N^+|+1]^2}.$$

Les constantes d'association du perchlorate et des halogénures de tétrabutylammonium ont été déterminées dans un précédent travail [2]. En supposant que $K'_{AgX_2NBu_4}\# K'_{Bu_4NX}$ et en tenant compte du fait que $|Bu_4N^+|\#|ClO_4^-|$, on peut aisément calculer la constante de formation β'_{21} de AgX_2^- à force ionique 0,021 M :

$$\beta'_{21}=|AgX_2^-|/|Ag^+|\,.\,|X^-|^2=\beta_{21}^c\,[K'_{AgClO_4}\,.\,|ClO_4^-|^+1]\,[K'_{Bu_4NX}|ClO_4^-|+1].$$

Par addition d'un excès d'argent, lors de la poursuite du titrage de X^- $(0{,}5<x<1)$, l'halogénure d'argent précipite suivant la réaction globale

$$[AgX_2NBu_4+AgX_2^-+Bu_4N^+]+[AgClO_4+Ag^++ClO_4^-] \rightleftarrows 2\,AgX(s)+[Bu_4NClO_4+Bu_4N^++ClO_4^-].$$

A partir de la courbe de titrage on détermine la valeur de la constante conditionnelle de précipitation K_s^c :

$$K_s^c=[|AgClO_4|+|Ag^+|]\,[|Bu_4NX|+|X^-|] =|Ag^+|\,.\,[K'_{AgClO_4}\,.\,|ClO_4^-|+1]\,.\,|X^-|\,.\,[K'_{Bu_4NX}\,.\,|Bu_4N^+|+1],$$

qui permet de calculer la valeur du produit de solubilité de l'halogénure d'argent, à force ionique 0,021 M K'_s, par l'intermédiaire de la relation

$$K_s^c=K'_s[K'_{AgClO_4}.\,|ClO_4^-|+1]\,[K'_{Bu_4NX}|ClO_4^-|+1].$$

Les points singuliers sur la courbe de titrage de Bu_4NI par $AgClO_4$ pour $x=0{,}5$ et $x=0{,}75$ indiquent la formation de complexes solubles de type AgI_2^- et $Ag_3I_4^-$ (*fig.*); l'iodure d'argent étant formé à partir de $x=0{,}75$.

Les valeurs des constantes de stabilité des différents complexes sont regroupées dans le tableau.

TABLEAU

Constantes de stabilité des complexes halogénés de l'argent (I)
(incertitude : $\pm 0,1$ unité de log)

	$p\beta^c_{21}$	$p\beta'_{21}$	$p\beta^c_{43}$	$p\beta'_{43}$	pK^c_s	pK'_s
Chlorure	−22,7	−25,3	–	–	+20,6	+23,2
Bromure	−23,0	−25,5	–	–	+21,0	+23,5
Iodure.	−24,0	−26,1	−67,7	−74,0	+21,9	+24,0

Il apparaît donc que les sels d'argent sont très insolubles dans la méthylisobutylcétone, bien plus que dans les autres solvants dipolaires aprotiques (carbonate de propylène [4], nitrométhane [5], sulfolanne [3]). Ce résultat doit être attribué au très faible pouvoir solvatant de la méthylisobutylcétone vis-à-vis des différents ions étudiés. Nous poursuivons ces travaux en déterminant les coefficients de solvatation des différentes espèces participant aux réactions précédemment envisagées.

(*) Remise le 28 janvier 1980.

[1] T. Iwachido, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 1973, p. 2761.
[2] J. Y. Cabon, A. Laouenan, M. L'Her et J. Courtot-Coupez, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 17.
[3] R. L. Benoît, A. L. Beauchamp et M. Deneux, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 3268.
[4] J. Courtot-Coupez et M. L'Her, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1979, p. 676.
[5] J. C. Bardin, *Thèse*, Paris, 1972.

Laboratoire de Chimie analytique, E.R.A. C.N.R.S. 0677,
Université de Bretagne occidentale,
6, avenue Victor-Le-Gorgeu, 29283 Brest Cedex.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectrophotométrie infrarouge de solutions solides présentant une lacune de miscibilité. Application à la solution solide* $CaSO_4$, 2 H_2O-$CaHPO_4$, 2 H_2O. Note (*) de **Jean-Paul Eymery**, **Bernard Guilhot** et **Michel Soustelle**, transmise par Adolphe Pacault.

L'étude par spectrophotométrie infrarouge de sels hydratés permet de mettre en évidence l'existence de solutions solides ainsi que d'éventuelles lacunes de miscibilité. Cette méthode montre la présence d'une lacune de miscibilité dans le diagramme de phases $CaSO_4$, 2 H_2O-$CaHPO_4$, 2 H_2O.

The infrared spectroscopic study of hydrated salts allows us to show the existence of solid solutions and possible unmiscible systems. This method is applied to the $CaSO_4$, 2 H_2O-$CaHPO_4$, 2 H_2O *system and shows in the diagram a two phase zone.*

Le spectre infrarouge d'un composé donné fournit des renseignements divers sur sa structure (géométrie, forces interatomiques, inter et intramoléculaires, etc.).

En phase solide, le remplacement de certains ions complexes d'un composé pur par des ions étrangers, ayant des caractéristiques voisines, conduit à la formation d'une solution solide.

La présence de ces ions :

— perturbe les liaisons existentes, ce qui se traduit par une modification du spectre infrarouge pur (déplacement de bandes d'absorption existant dans le produit pur);

— crée généralement de nouvelles liaisons auxquelles seront nécessairement associées des bandes d'absorption qui viendront s'ajouter à celles du produit pur. Celles-ci peuvent être masquées dans certains cas par d'autres bandes plus intenses.

Comme le coefficient d'absorption d'une espèce moléculaire est une mesure de la quantité de cette espèce présente dans le produit considéré, il devient possible de mettre en évidence, par spectrophotométrie infrarouge, la présence d'ions syncristallisés. La caractérisation et le dosage deviennent possibles lorsque l'on parvient à préparer des solutions solides étalons.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude du diagramme $CaSO_4$, 2 H_2O-$CaHPO_4$, 2 H_2O. Le phosphate bicalcique à deux molécule d'eau possède une structure identique à celle du sulfate de calcium à deux molécules d'eau [1]. Certains auteurs ([2], [3]) indiquent qu'il forme avec le sulfate de calcium une série sans lacune de cristaux mixtes. Tous les auteurs s'accordent pour noter la difficulté d'étudier la solution solide par radiocristallographie, les deux corps purs ayant des spectres de diffraction X très voisins.

Un examen au microscope à balayage montre que la teneur en ions HPO_4^{2-} syncristallisés dans le sulfate de calcium a une influence sur le faciès des cristaux obtenus.

Les cristaux sont aciculaires lorsque la fraction molaire en ions HPO_4^{2-} est inférieure à 0,08. Au-delà de cette teneur les cristaux sont maclés.

Bien que la mesure du déplacement des bandes puisse permettre la mise en évidence d'un domaine de miscibilité totale ou partielle, nous avons préféré suivre l'évolution de l'intensité d'une bande qui n'existait pas dans les deux composés purs, en fonction de la composition de la solution solide, afin d'avoir une meilleure précision.

Le solide à analyser est dispersé dans du bromure de potassium. La quantité de produit et la proportion de produit dans KBr sont identiques à celles choisies pour tracer la courbe d'étalonnage. Au moyen de l'atténuateur de faisceau, l'absorption est réglée sur une valeur de référence en se plaçant sur une fréquence déterminée voisine de la zone de mesure.

Pour une fraction molaire $X_{HPO_4^{2-}} < 0{,}075$, cette bande d'intensité croissante avec la teneur en ions ≪ HPO_4^{2-} ≫α est située à 836 cm^{-1} (nous désignerons par ≪ HPO_4^{2-} ≫α les ions phosphate syncristallisés dans le sulfate de calcium). Une autre existe aussi à 1 015 cm^{-1}. Elle évolue de la même manière, toutefois son intensité est plus faible. Ces bandes ont été déjà signalées par Kobayashi [4].

Pour $0{,}075 < X_{HPO_4^{2-}} < 0{,}13$ une autre bande apparaît à 862 cm^{-1}. Dans ce domaine lorsque la teneur en HPO_4^{2-} augmente la bande à 836 cm^{-1} diminue, alors que celle à 862 cm^{-1} augmente.

Enfin, pour $X_{HPO_4^{2-}} < 0{,}13$, la bande à 836 cm^{-1} disparaît et celle à 862 cm^{-1} augmente progressivement avec la teneur en phosphate et se déplace jusqu'à 872 cm^{-1} pour le phosphate bicalcique pur.

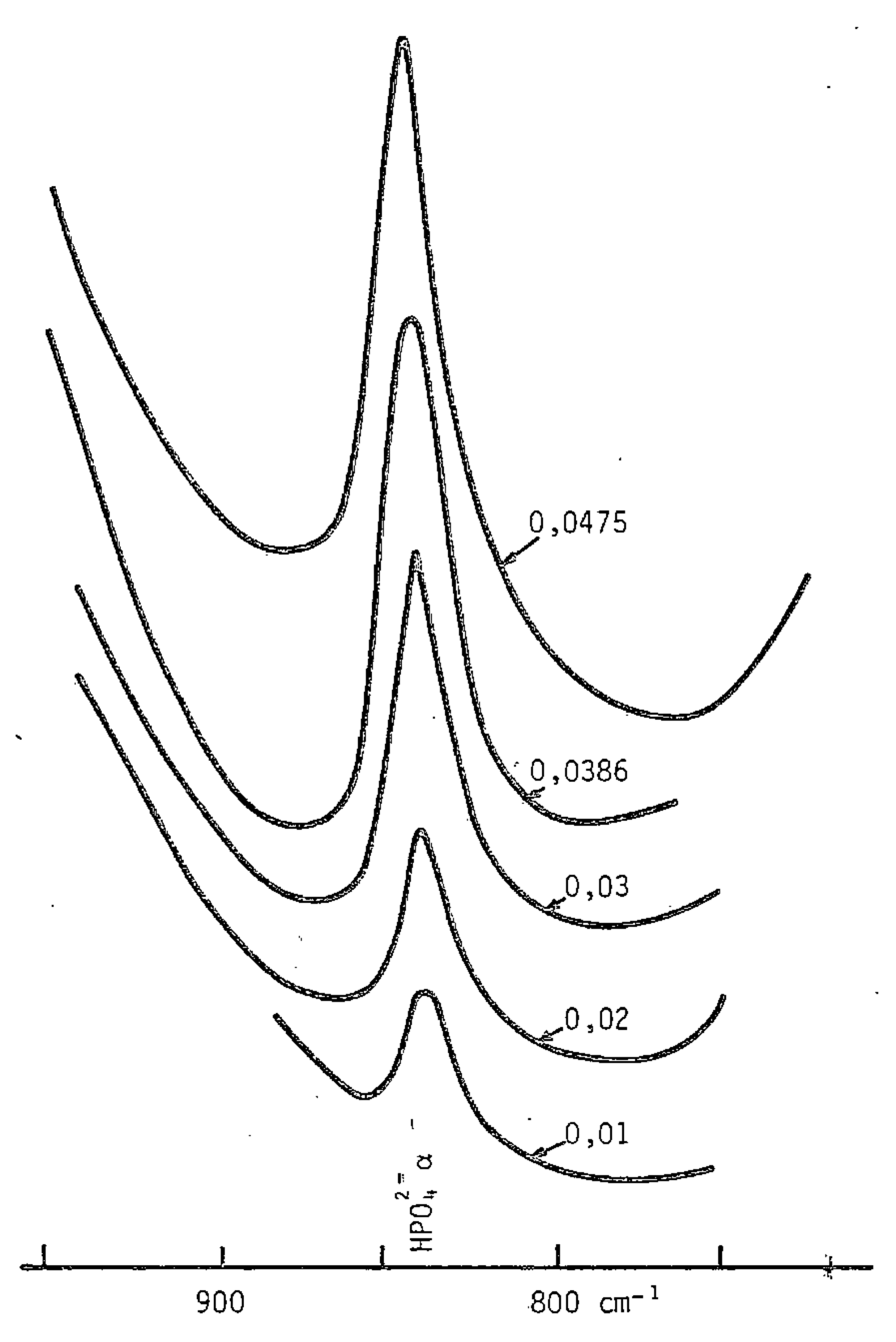


Fig. 1. — Évolution de la bande à 836 cm^{-1} en fonction de la teneur en HPO_4^{2-}α.

Nous avons représenté sur les figures 1 et 2, l'évolution de la bande à 836 cm^{-1} et sa hauteur, mesurée entre le sommet du pic et la tangente à sa base, en fonction de la teneur en ≪ HPO_4^{2-} ≫α. Elle peut servir de courbe d'étalonnage pour doser les ions ≪ HPO_4^{2-} ≫α.

Ces mesures peuvent être répétées à d'autres températures.

Des solutions solides contenant x_1, x_2, ..., x_i, ions ≪ HPO_4^{2-} ≫α sont portées à une température T. L'évolution des bandes mentionnées est représentée sur la figure 3. Les hauteurs correspondantes h_1, h_2, ..., h_i, ... sont reportées en fonctions des x_i (*fig.* 5).

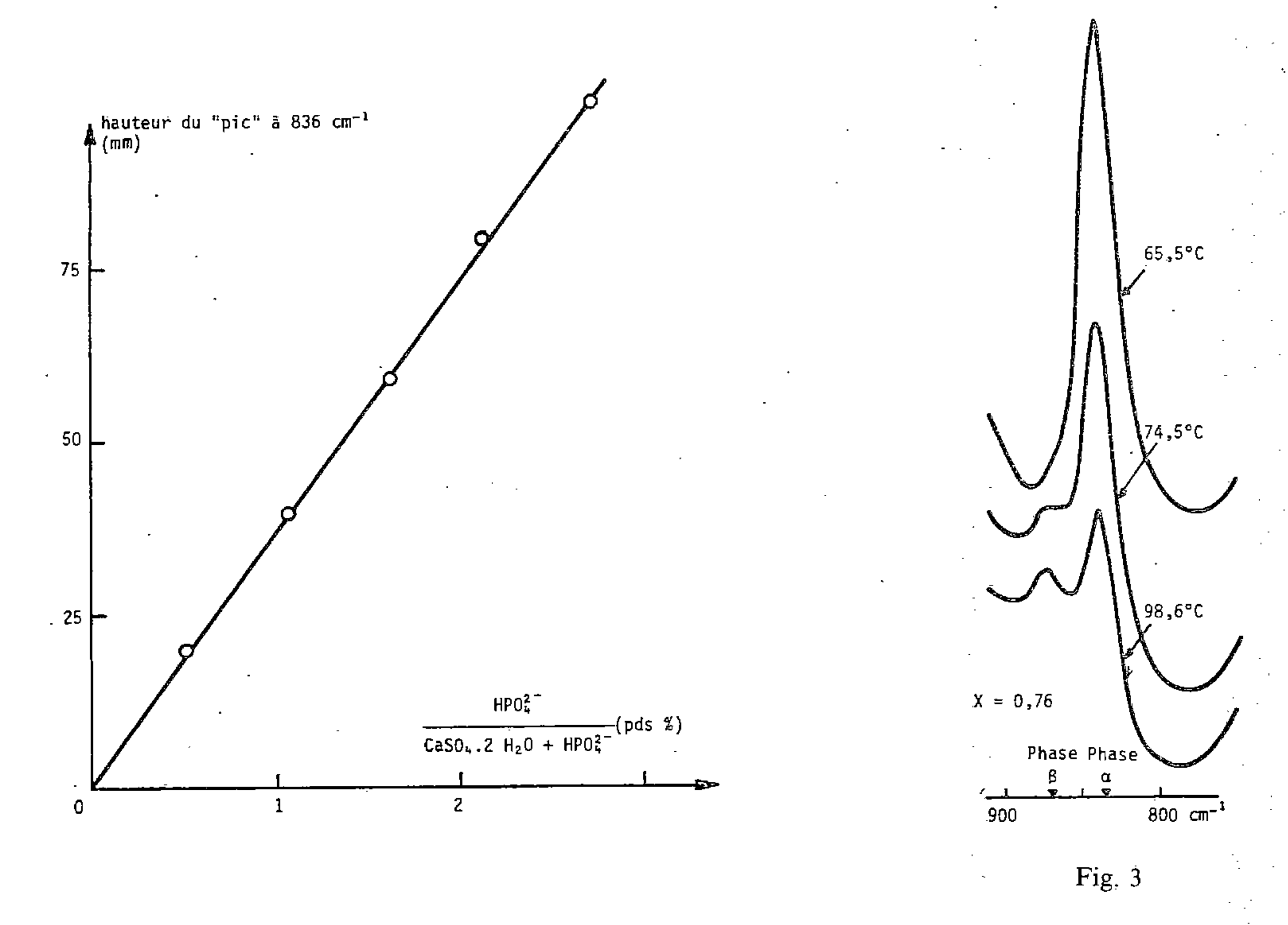


Fig. 3

Fig. 2. — Hauteur du « pic » en fonction de la composition.
Fig. 3. — Évolution du spectre infrarouge avec la température.

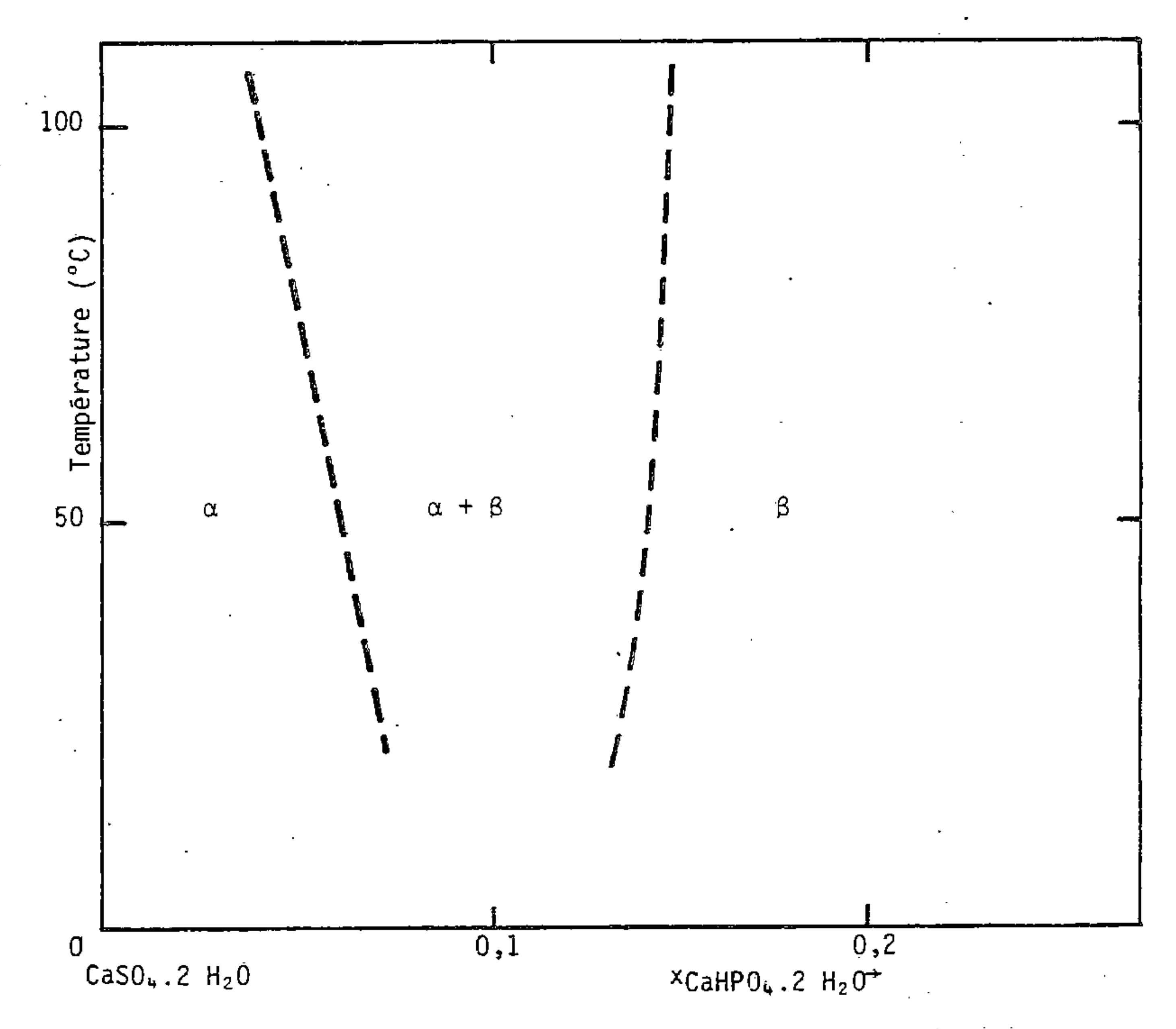


Fig. 4. — Ébauche du diagramme $CaSO_4$, $2\,H_2O$-$CaHPO_4$, $2\,H_2O$.

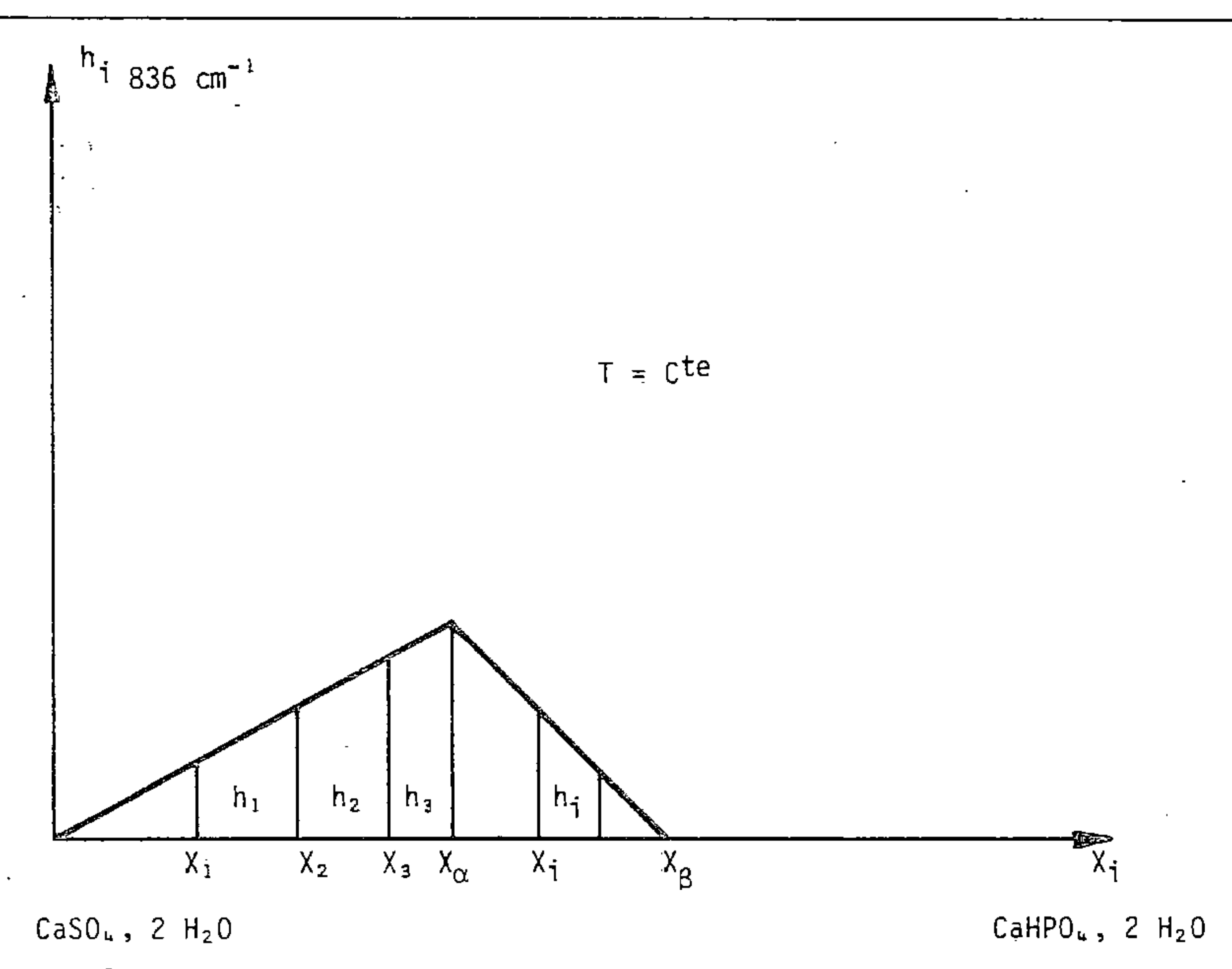


Fig. 5. — Évolution de la hauteur du « pic » à 836 cm^{-1} en fonction de la composition.

Les points x_α et x_β ainsi définis représentent la composition des phases conjuguées, c'est-à-dire les limites de la zone de démixtion à la température considérée.

On a ainsi obtenu le diagramme représenté sur la figure 4.

Les solutions solides étant susceptibles de se déshydrater à des températures supérieures à 100°C, le diagramme a été tracé pour un domaine de températures allant de 20 à 100°C.

CONCLUSION. — Cette étude a montré que la spectrophotométrie infrarouge pouvait permettre l'étude et le dosage de phases non décelables par les méthodes habituelles. L'application au système $CaSO_4$, 2 H_2O-$CaHPO_4$, 2 H_2O a montré l'existence de deux solutions solides séparées par une lacune de miscibilité.

Le Laboratoire Central Lafarge a apporté aux auteurs son aide matérielle dans la réalisation de ce travail.

(*) Remise le 12 novembre 1979, acceptée après révision le 21 janvier 1980.

[1] HILL et HENDRICKS, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1946, p. 441.
[2] HALLA, *Angew. Chem.*, 44, 1931, p. 659.
[3] E. EIPELTAUER, *Tonindstr. Ztg. Dtsch.*, 1, 1973, p. 4.
[4] W. KOBAYASHI, *Sekko to Sekkai*, 101, 1969, p. 194.

Laboratoire de Chimie Physique du Solide,
École nationale supérieure des Mines,
158, *cours Fauriel,* 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Étude du revenu de la martensité d'un alliage Fe-Ni-C en cours d'hydrogénation cathodique à 200°C.* Note (*) de **Jacques Galland, Petr Pahuta, Catherine Dagbert** et **Pierre Azou,** présentée par Paul Bastien.

La technique de l'hydrogénation des métaux par électrolyse de l'eau injectée dans un bain de sels fondus, a été appliquée à un alliage martensitique récemment trempé. Le traitement thermique de revenu ainsi superposé à l'hydrogénation a permis de montrer, par des essais mécaniques, que la cinétique de revenu de la martensite semble freinée par la présence de l'hydrogène et que ce revenu s'accompagne d'un piégeage profond de l'hydrogène par les carbures en cours de formation. La fragilisation par l'hydrogène s'atténue donc au cours du revenu de la martensite, mais réapparaît ultérieurement.

Cathodic hydrogenation of metals by electrolysis of water injected in molten salts bath, has been achieved on a martensitic alloy lately quenched. So, annealing and hydrogenation occur simultaneously. Annealing kinetic is lower in presence of hydrogen. When electrolysis occurs, thermal treatment, so achieved, produces a deep trapping of hydrogen by carbide nucleation. In these conditions hydrogen embrittlement disappears temporarily.

INTRODUCTION. — La fragilisation par l'hydrogène des structures martensitiques aciculaires des alliages Fe-Ni-C a déjà été étudiée en détail, lorsque l'hydrogène est introduit par chargement cathodique à la température ambiante ([1], [2]). Dans ces conditions, on peut déterminer les caractéristiques mécaniques de la martensite trempée à − 196°C pendant 30 mn, soit récemment trempée, soit vieillie à la température ambiante pendant une durée suffisante (supérieure à 24 h), soit enfin revenue à diverses températures (entre 200 et 450°C) [3].

La technique de chargement cathodique en hydrogène que nous avons mise au point dans notre laboratoire [4], par électrolyse de l'eau injectée dans un bain de sels fondus composé d'un mélange de sulfate acide et neutre de sodium et potassium, nous permet d'hydrogéner les métaux à n'importe quelle température entre 200 et 350°C, et ainsi de superposer à l'effet de l'hydrogénation celui du revenu de la structure martensitique.

Au cours de cette étude, nous avons choisi la température de 200°C pour réaliser simultanément l'hydrogénation et le traitement de revenu pour lequel on observe, dans ces conditions la formation de carbures ε ($Fe_{2,3}C$) dans l'alliage considéré [5].

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — L'alliage (0,38 % C; 23,4 % Ni; le reste Fe) a subi un traitement thermique préalable consistant en une double austénitisation à 1 050°C pendant 2 h, avec refroidissements intermédiaires et final à l'eau; on obtient ainsi une structure austénitique homogène dont les dimensions moyennes des grains sont de l'ordre de 10^2 µm. Les échantillons, sous forme d'éprouvettes cylindriques de traction de 3 mm de diamètre, sont ensuite trempés 30 mn dans l'azote liquide. On obtient ainsi une structure de martensite aciculaire de teneur en austénite résiduelle inférieure à 5 %.

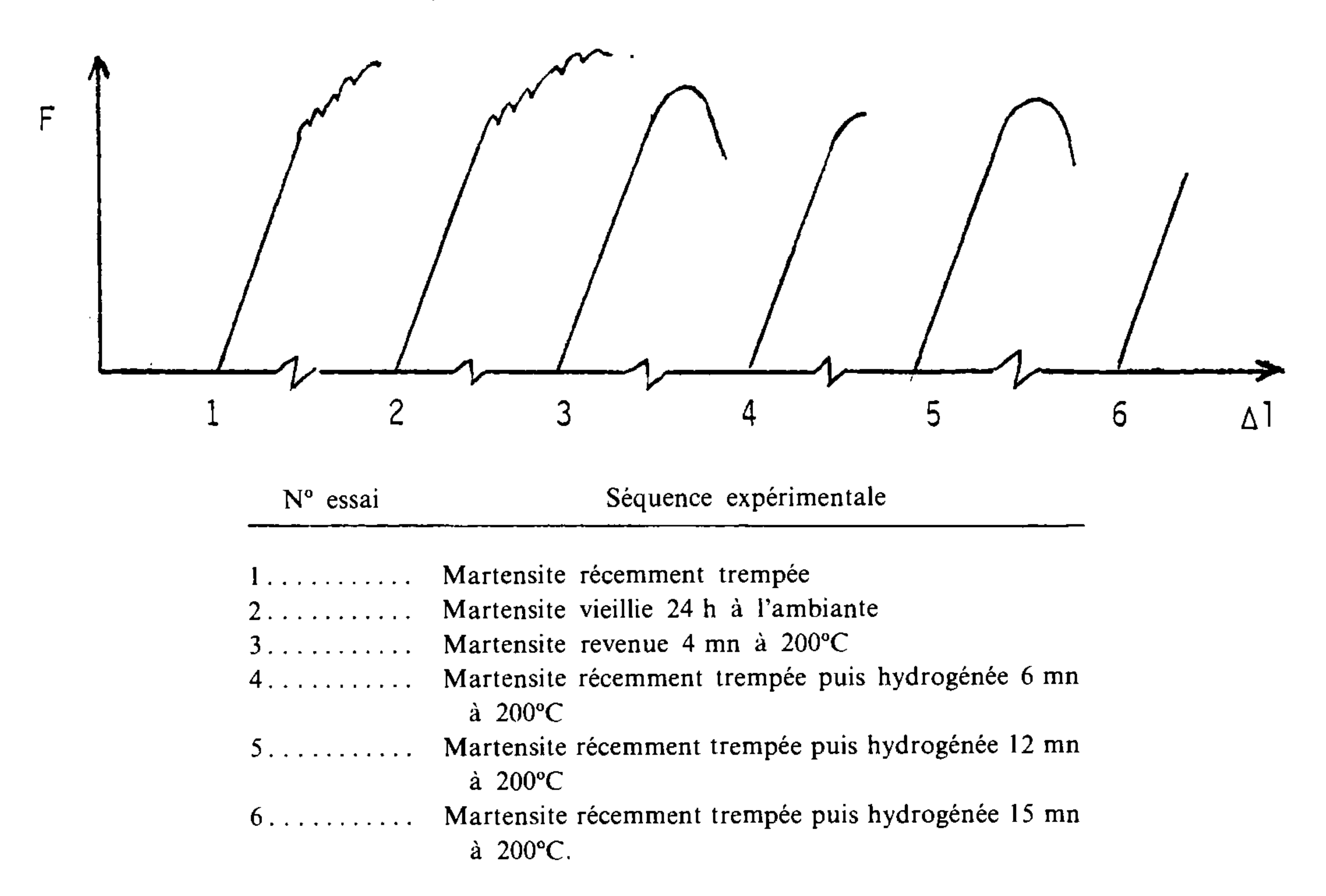
Les éprouvettes sont ensuite soumises à un traitement thermique, soit de vieillissement à l'ambiante, soit de revenu à 200°C de durée variable comprise entre 4 mn et 1 h. Pour observer le rôle de l'hydrogène sur le comportement au revenu des structures martensitiques récemment trempées, nous avons effectué soit sur la martensite immédiatement après trempe, soit sur la martensite préalablement revenue, une électrolyse dans un bain de sels fondus où l'on injecte en permanence de l'eau et dont la composition pondérale est la suivante : $NaHSO_4$, 39 %; $KHSO_4$, 44 %; Na_2SO_4, 17 % [6].

Les électrolyses sont réalisées au potentiel cathodique de − 3 V/Ag, à la température de 200°C pendant des durées variables comprises entre 4 et 20 mn. Compte tenu de

la valeur élevée du coefficient de diffusion de l'hydrogène à cette température, nous avons introduit dans la cathode des quantités d'hydrogène de l'ordre de 7 $cm^3/100$ g après 15 à 20 mn d'électrolyse. Cette quantité est déterminée par un dégazage ultérieur sous vide à 600°C pendant 30 mn. Celui-ci a pour effet de désorber la quasi-totalité de l'hydrogène faiblement ou non piégé susceptible de fragiliser le métal. Cependant il peut laisser dans le métal une quantité non négligeable d'hydrogène fortement piégé qui nécessiterait une activation à une température supérieure pour être désorbé.

Les essais mécaniques sont effectués à la température ambiante, avec une vitesse de déformation de $8,4.10^{-5}s^{-1}$. Le dégazage suit l'essai de traction.

Résultats expérimentaux et discussion. — L'essentiel des résultats des essais mécaniques est représenté sur la figure ci-dessous qui montre l'évolution des courbes de traction en fonction des différents traitements effectués sur le métal.



N° essai	Séquence expérimentale
1	Martensite récemment trempée
2	Martensite vieillie 24 h à l'ambiante
3	Martensite revenue 4 mn à 200°C
4	Martensite récemment trempée puis hydrogénée 6 mn à 200°C
5	Martensite récemment trempée puis hydrogénée 12 mn à 200°C
6	Martensite récemment trempée puis hydrogénée 15 mn à 200°C.

Un certain nombre de conclusions intéressantes apparaissent au cours de l'analyse des résultats ainsi obtenus; ils sont présentés dans le tableau.

Tableau

N° d'essai	1	2	3	4	5	6
σ_M (daN/mm^2)	164	186	154	145	147	112
$\sum_R$ (%)	15	21	58	7	40	~0
Q_H ($cm^3/100$ g)	0	0	0	4,2	3,2	6,7

On constate tout d'abord que le vieillissement à la température ambiante améliore les caractéristiques mécaniques (σ_M et $\sum_R$) du métal par rapport à l'état récemment trempé (comparaison des essais 1 et 2). Cela est dû à l'ancrage des dislocations par

l'interstitiel carbone au cours de ce vieillissement, qui consolide le métal. Cet effet explique les décrochements observés sur les courbes de traction. Si l'on effectue un revenu à 200°C, on constate dès la plus courte durée de revenu (essai 3) une diminution de la résistance mécanique, mais par contre une augmentation importante de la striction à rupture. En effet, le carbone ne peut plus intervenir au niveau des atmosphères de Cottrell entourant les dislocations et permettre la consolidation du métal, car il précipite alors sous forme de carbure ε. On constate par ailleurs qu'au delà de 15 mn et jusqu'à 1 h de revenu, les caractéristiques mécaniques ne varient que faiblement (évolution inférieure à 3 % entre 4 et 15 mn et inférieure à 2 % entre 15 mn et 1 h).

On peut comparer ces résultats avec ceux obtenus en présence d'hydrogénation. L'essai 4 est relatif au comportement d'une martensite récemment trempée puis hydrogénée 6 mn à 200°C. On observe un phénomène de fragilisation se traduisant par une rupture prématurée. Dans ces conditions, d'après l'essai 3, nous aurions dû précipiter la plus grande partie des carbures, et la fragilisation qui se manifeste serait alors due uniquement à l'hydrogène. Cependant, si l'on prolonge la durée d'électrolyse jusqu'à 12 mn, essai 5, on constate alors que l'allongement et la striction à rupture du métal augmentent. Celui-ci est alors beaucoup moins fragile, bien que la durée d'électrolyse ait été plus longue. On constate également que la quantité d'hydrogène désorbé est plus faible; cela semble indiquer pour l'hydrogène un piégeage plus profond qui ne lui aurait pas permis de se désorber à 600°C. On peut donc penser que la précipitation des carbures en cours d'hydrogénation cathodique n'est pas terminée après 6 mn d'électrolyse à 200°C puisque l'évolution des caractéristiques mécaniques s'observe pour des durées de chauffage beaucoup plus longues.

La cinétique de formation des carbures est donc ralentie par la présence de l'hydrogène. Nous avions déjà envisagé l'effet important des interactions carbone-hydrogène vis-à-vis des mécanismes de la déformation plastique et de la fragilisation des alliages martensitiques Fe-Ni-C [7]. Il apparaît ainsi qu'il existe une liaison énergétique élevée entre les atomes C et H, et qu'il faut considérer que ce sont des entités $C_x H_y$ qu'il faut faire intervenir au niveau des atmosphères de Cottrell et de la précipitation des carbures.

Si l'on effectue maintenant un chargement de 15 mn (essai 6), les résultats obtenus sont très différents. La quantité d'hydrogène désorbé est alors beaucoup plus importante, et l'on constate une rupture prématurée très nette. On peut donc considérer que la phase de précipitation des carbures est alors presque terminée; la durée supplémentaire d'électrolyse a uniquement pour effet d'introduire une quantité importante d'hydrogène interstitiel qui ne peut plus alors réagir avec du carbone libre et il en résulte une fragilisation très importante due à l'hydrogène.

CONCLUSION. — Cette étude nous a donc permis de montrer que les processus de revenu à 200°C des structures martensitiques aciculaires des alliages Fe-Ni-C pouvaient être affectés par la présence de l'hydrogène, par suite des interactions entre le carbone et l'hydrogène. Il en résulte une disparition temporaire de la fragilisation par l'hydrogène au cours du traitement thermique de revenu.

(*) Remise le 21 janvier 1980, acceptée après révision le 11 février 1980.

[1] L. HYSPECKA, J. GALLAND, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mém. Sc. Rev. Metallurgie*, 68, 1971, p. 471.

[2] A. ABDELHADI, L. HYSPECKA, J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mém. Sc. Rev. Metallurgie*, 71, 1974, p. 281.

[3] L. HYSPECKA, J. GALLAND, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mém. Sc. Rev. Métallurgie*, 69, 1972, p. 359.

[4] A. ELKHOLY, J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 363.

[5] J. OVEJERO GARCIA, *Thèse Dr. Ing.* Université Paris-XI, juin 1979.

[6] B. PARA-MORICE, J. GALLAND et P. AZOU, *Proceedings of the 2nd World Hydrogen* (*Energy Conference*, 3, août 1978, p. 1107, Zurich, Switzerland).

[7] A. ABDELHADI, J. GALLAND, L. HYSPECKA, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mém. Sc. Rev. Métallurgie*, 74, 1977, p. 67.

Laboratoire de Corrosion, École centrale des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry*
et *Centre de Recherches Vitkovice,*
Ostrava, Tchécoslovaquie.

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Analyse des évolutions structurales affectant la fonte perlitique à graphite sphéroïdal.* Note (*) de **Aomar Ikhlef, Gérard Barreau** et **Georges Cizeron,** présentée par Jacques Bénard.

Le comportement structural de la fonte perlitique à graphite sphéroïdal, initialement à l'état brut de fonderie, a été étudié par différentes méthodes physiques. Cette étude a principalement permis de préciser les caractéristiques de la transformation austénitique ainsi que les processus contrôlant l'évolution du graphite de part et d'autre de l'intervalle de température où s'opère cette transformation.

Structural evolution in perlitic cast iron, nodular graphite type, initially in the condition as cast, is analyzed by different physical methods. This study mainly demonstrates the characteristics of the austenitic transformation as well as the graphite solution or precipitation processes involved below or above the structural transformation range.

Dans l'état structural résultant de leur élaboration, voire après traitement subséquent, les fontes perlitiques à graphite sphéroïdal présentent des propriétés mécaniques intéressantes qui justifient leur utilisation, par exemple dans l'industrie des véhicules automobiles. Avant de songer à éventuellement améliorer leurs possibilités, il apparaît logique de préciser leur comportement, en particulier lors d'un cycle anisotherme; les résultats obtenus permettront de disposer d'éléments de comparaison pour aborder ultérieurement l'étude des évolutions structurales affectant le même type de matériau préalablement trempé depuis le domaine austénitique.

Le matériau considéré (aimablement fourni par la Société « S.B.F.M. ») avait les caractéristiques suivantes :

	C	Si	Cu	Mn	S	Mg	P
Composition (% poids)	3,8	2,7	0,6	< 0,25	< 0,02	0,04	0,015

Propriétés mécaniques........	Hv 30	L.E. (daN.mm^{-2})	C.R.	A.R. %
	270	41	72	9

A l'état de réception, la structure (*fig.* 1) est constituée d'une matrice perlitique au sein de laquelle se trouvent répartis des sphéroïdes de graphite entourés de ferrite « auréolaire ».

Au cours d'un premier cycle anisotherme effectué à 300°C/h, sous vide primaire (10^{-2} Torr), le matériau présente les évolutions traduites par la figure 2. La courbe dilatométrique permet de définir au chauffage cinq domaines nettement différenciés :

— le domaine I s'étend de l'ambiante à une température de 430°C : le seul phénomène observé est l'anomalie A liée à la transition magnétique de la cémentite ($\Theta_C \simeq 210$°C);

— dans le domaine II (430-640°C) la courbe dilatométrique (*a*) montre une faible contraction BC′ associée à la coalescence de la perlite [1]. Par ailleurs, en analyse thermique différentielle (courbe *c*), se développe dès 565°C (point C) un phénomène exothermique lié à la graphitisation. Dans la zone des températures comprises entre 565 et 640°C il y a donc compétition entre deux phénomènes (coalescence de la perlite et graphitisation) qui se compensent sans donner d'anomalie significative sur la courbe dilatométrique;

— dans le domaine III (640-780°C) le phénomène de graphitisation prédomine, ce qui se traduit par une forte expansion en dilatométrie. La décomposition de la cémentite perlitique a pour résultat de libérer des atomes de fer ferromagnétique, d'où l'augmentation de

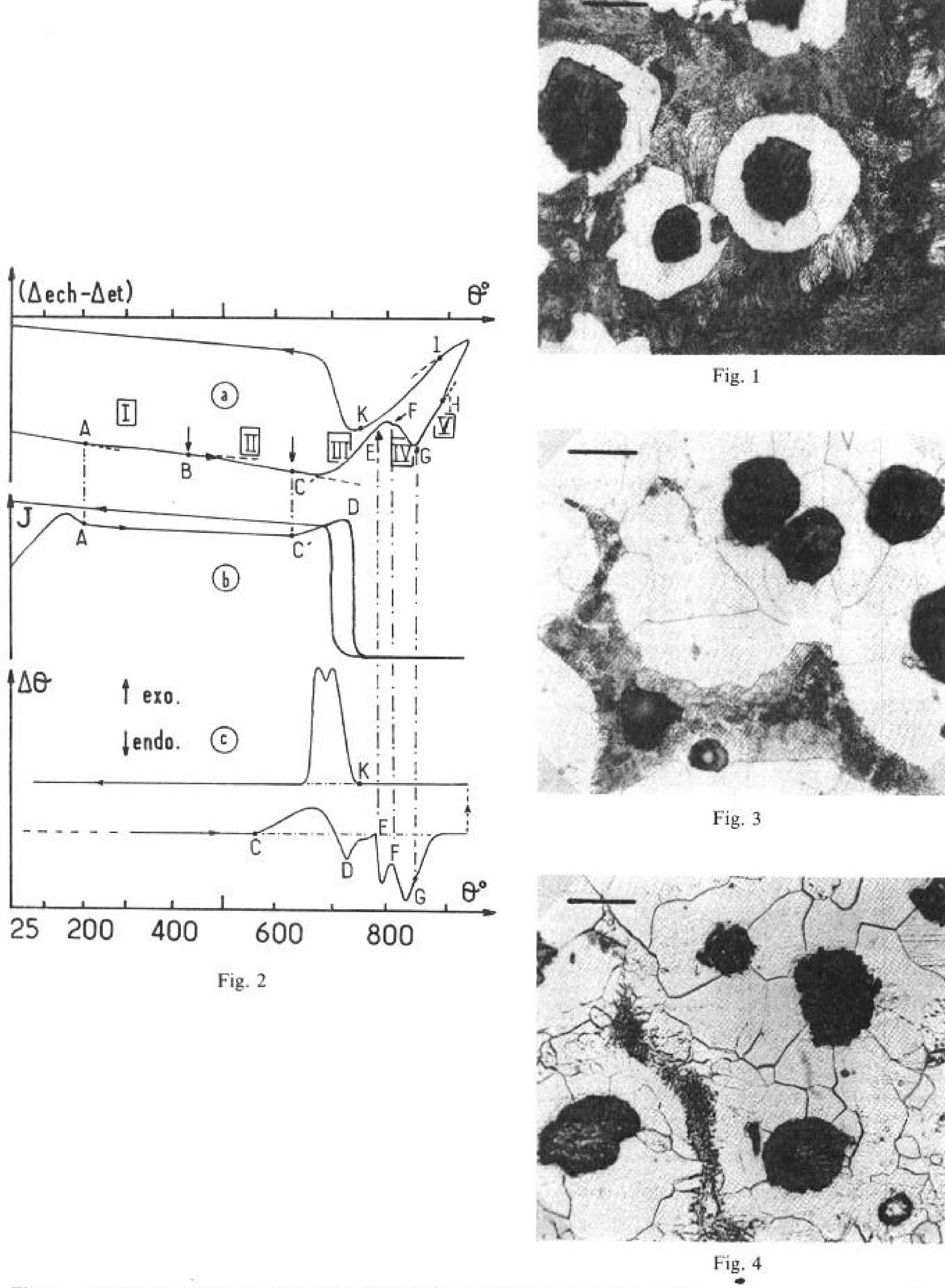


Fig. 1

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 2

Fig. 1. – Structure micrographique de la fonte G.S. perlitique brute d'élaboration.

Fig. 2. – Comportement lors d'un cycle anisotherme ($\Theta_{max} = 950°C$; vitesse de chauffe 300°C/h). (*a*) dilatométrie différentielle; (*b*) thermomagnétométrie; (*c*) analyse thermique différentielle.

Fig. 3. – Structure micrographique obtenue après un tel cycle anisotherme.

Fig. 4. – Structure micrographique obtenue après un maintien de 2 h à 710°C, (pour les figures 1, 3 et 4, le grossissement est de × 500).

l'aimantation C′ D (courbe *b*) observée entre 640 et 730°C (notons que, lors d'un deuxième cycle, cette variation de l'aimantation ne se manifeste plus). Enfin, le phénomène exothermique associé à la graphitisation est contrarié par la sensible variation de la capacité calorifique de la ferrite au voisinage du point de Curie de cette phase, lequel se situe à 730°C (D);

— en ce qui concerne le domaine IV, on constate principalement que la graphitisation est perturbée par l'intervention de la transformation austénitique. L'existence de deux contractions successives (courbe *a*) et de deux pics endothermiques (courbe *c*), indique que cette transformation est en fait dédoublée (EF et FG). Dans l'intervalle 780-805°C (soit EF), la perlite non encore décomposée évolue en austénite, tandis qu'entre 805 et 840°C l'ensemble de la phase α (à savoir la ferrite auréolaire initiale, ainsi que la ferrite résultant de la décomposition de la cémentite perlitique) se transforme à son tour en austénite;

— enfin, le domaine V s'étend du point G jusqu'à la température maximale atteinte (950°C); entre 840 et 870°C (point H) l'austénite s'enrichit progressivement en carbone du fait de la dissolution du graphite libéré lors de la graphitisation antérieure. L'anomalie dilatométrique qui débute à 870°C (gonflement) correspond par contre à un début de dissolution superficielle des nodules de graphite.

Si l'on augmente la vitesse de chauffage, la transformation austénitique est décalée vers les températures croissantes; parallèlement, la température de début de graphitisation s'élève sensiblement, ainsi qu'en témoigne le tableau suivant :

Vitesse de chauffage (°C/h)	Début de graphitisation (°C)	Domaine de transformation (°C)
50.	580	755-840
150.	630	775-840
300.	640	780-840
600.	660	780-840

Même aux vitesses les plus élevées (3 600°C/h), le dédoublement de la transformation austénitique est conservé, voire exacerbé. Inversement, aux faibles vitesses (<100°/h), la transformation est étalée et le dédoublement nettement moins accusé.

Au cours du refroidissement, les phénomènes mis en jeu sont moins complexes. Avant la transformation de l'austénite, c'est à dire dans le domaine des températures comprises entre 880 (point I) et 750°C (point K), le comportement dilatométrique observé (contraction) indique qu'il se produit vraisemblablement, au sein de cette phase, un rejet d'atomes de carbone en sursaturation. La transformation de l'austénite semble s'effectuer ensuite en une seule étape; en fait, la courbe d'analyse thermique différentielle comporte un pic dédoublé; des essais complémentaires par dilatométrie de trempe ont permis de confirmer qu'il se forme successivement une quantité notable de ferrite, puis une quantité bien moindre de perlite (*fig.* 3); pour autant, on observe également les nodules primitifs de graphite, apparemment peu modifiés par le traitement thermique appliqué. Aucune évolution significative n'intervient finalement entre 700°C et la température ambiante.

En dernier lieu, il convient de souligner que le phénomène de graphitisation, observé essentiellement à la chauffe dans le domaine III, n'est pas susceptible d'aller jusqu'à son terme au cours d'un seul cycle anisotherme; de fait, des maintiens isothermes dans ce

domaine (effectués pendant des durées variables à des températures différentes) provoquent une diminution progressive de la dureté du matériau, due à la décomposition alors de plus en plus complète de la cémentite. Parallèlement, l'examen micrographique révèle que certains sphéroïdes de graphite tendent à grossir par dépôt du graphite libéré au cours de cette décomposition [2]. Cette évolution est concomitante de la régression en dimensions des ex-plages perlitiques, dont la morphologie est d'ailleurs sensiblement modifiée (*fig.* 4).

En conclusion, au cours d'un cycle thermique limité à 950°C, les caractéristiques essentielles du comportement structural de la fonte G.S. perlitique étudiée, initialement à l'état brut de coulée, sont les suivantes :

— la graphitisation ne débute qu'au-delà d'une température qui dépend de la vitesse de chauffage, mais reste en tout état de cause supérieure à 580°C; ce processus demeure inachevé au cours d'un seul cycle anisotherme;

— la transformation austénitique est dédoublée : évolution successive de la perlite, puis de la ferrite;

— le graphite libéré par décomposition de la cémentite commence à se dissoudre dès la fin de la transformation austénitique; un début de mise en solution des nodules est ensuite observé à partir de 870°C. Ce dernier phénomène est réversible au refroidissement, du moins pour la température maximale atteinte, soit 950°C. Ceci a pour conséquence de provoquer une ségrégation du carbone sur les nodules de graphite et de permettre de ne conserver que très localement une austénite suffisamment riche pour former de la perlite lorsque le refroidissement se poursuit. Au terme d'un tel cycle anisotherme la structure de la fonte se trouve donc fondamentalement modifiée par rapport à celle résultant du processus d'élaboration.

(*) Remise le 18 février 1980.

[1] H. Laplanche, *Traitement thermique*, 81, 1974, p. 61.

[2] W. S. Owen et J. Wilcock, *Reactions Involved in theFirst Stage Graphitisation of Iron-Carbon-Silicon Alloys* (*J.I.S.I.*, janvier 1956).

Laboratoire de Structure des Matériaux métalliques,
Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, Bât. 465, 91405 *Orsay*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Mesures de viscosités de liquides binaires SiO_2-B_2O_3 riches en silice.* Note (*) de **Georges Urbain, Francis Millon** et **Sylvain Cariset,** présentée par Jean Wyart.

Les viscosités de quatre échantillons de silice contenant 7,1, 11,5, 16,5 et 28,1 % de B_2O_3 sont mesurées jusqu'à 1 840°C. Les paramètre A et B de la relation donnant la viscosité (dPa.s) $\mu = AT \exp(10^3 B/T)$ sont donnés en fonction de la composition. Ces résultats, associés aux données existantes pour les liquides riches en B_2O_3, permettent de calculer les viscosités des liquides binaires SiO_2-B_2O_3.

The viscosities of four liquids (SiO_2-B_2O_3) are measured up to 1,840°C. *The two parameters A and B of the relation*

$$\mu \text{ (dPa.s)} = AT \exp(10^3 B/T)$$

are given for viscosity calculation of such binary liquids.

Des mesures de viscosité sont effectuées avec un viscosimètre à rotation [1] dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

— le creuset de molybdène peut tourner de 2.10^{-3} à 20 tr/mn;

— la viscosité est obtenue par une mesure du couple exercé sur un plongeur immergé, grâce à une méthode de zéro. Après étalonnage avec des huiles de référence, les mesures ont une reproductibilité de ±5 % entre 1 et 10^4 dPas, et de ±5 % en dehors de cet intervalle depuis le seuil de sensibilité (10^{-2} dPa.s) jusqu'à leur limite supérieure (10^6 dPa.s);

— le four à tôle de molybdène permet de travailler sous atmosphère contrôlée jusqu'à 2 000°C, la précision des mesures de température est ±2° jusqu'à 1 600°C, puis ±5° au-delà.

Les résultats des mesures sont exprimés en multiples décimaux de l'unité S.I. de viscosité dynamique (le pascal par seconde). L'unité habituelle : la poise, est égale à un décipascal par seconde (dPa.s).

Les résultats numériques (°C et kPa.s) pour les quatre liquides étudiés sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU 1

Viscosités (kPas = 10^4 poises) et température °C (EIPT 1968) des quatre liquides étudiés.

Repère														
1	T°C	1763	1783	1815	1840									
	μ (kPas)	33.0	26.6	16.9	13.1									
2	T°C	1727	1730	1736	1738	1740	1757	1768	1775	1778	1792			
	μ (kPas)	13.3	11.2	10.9	11.4	11.0	9.07	8.57	7.78	6.54	5.83			
3	T°C	1691	1693	1720	1725	1752	1757	1778	1783	1797	1800	1802	1812	1816
	μ (kPas)	3.51	3.37	2.63	2.45	1.92	1.85	1.47	1.45	1.17	1.14	1.12	1.00	0.97
4	T°C	1303	1329	1355	1376	1418	1444							
	μ (kPas)	127,0	89.8	67.4	44.5	32.0	21.9							

Les mélanges sont préparés à partir de produits de pureté garantie (quartz lavé, broyé à 125 μ et anhydride borique pour analyse), mélangés, séchés et fondus avant les mesures. Les analyses sont faites sur des fragments de verre qui adhèrent au plongeur après refroidissement rapide en le sortant du liquide.

La relation μ (dPa . s) = AT exp (10^3B/T) avec T en kelvins représente bien la variation de la viscosité avec la température. Les deux paramètres ln A et B sont obtenus, pour chaque composition, par les régressions linéaires de ln (μ/T) en fonction de 1/T représentées sur la figure 1.

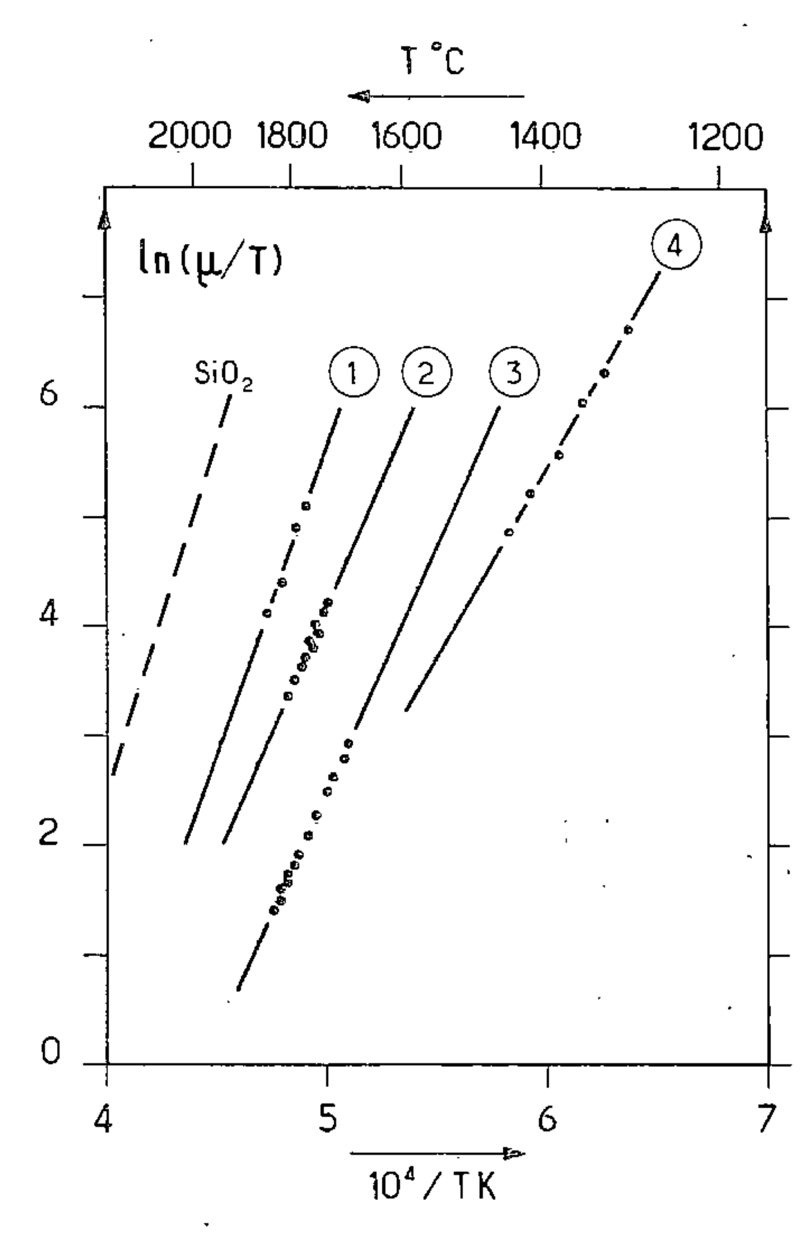


Fig. 1. — Relations entre la viscosité et la température pour les quatre liquides étudiés. Les droites ln (μ/T), 10^4/T sont calculées en prenant comme unités le dPa . s et le kelvin.

Ces résultats sont associés aux données déjà publiées concernant la silice pure [1], l'oxyde B_2O_3 pur entre 800 et 1 400°C [2] et cinq compositions binaires riches en B_2O_3 [3]. Les valeurs des paramètres ln A et B calculés pour tous ces liquides sont rassemblées dans le tableau II. La figure 2 montre l'évolution du paramètre B pour des liquides appartenant au système binaire SiO_2-B_2O_3, les compositions étant exprimées en fractions molaires. Ce paramètre B est proportionnel à « l'énergie d'activation » E (μ) de la relation d'Arrhénius $\mu = \mu_o$ exp (E/RT). En effet E (μ) = 10^3R . B où la constante des gaz prend l'une des valeurs suivantes selon les unités choisies : R = 1 . 987,17 cal . mole^{-1} . K^{-1} = 8 . 314,3 J. mole^{-1} . K^{-1} = 0 . 086,17 . 10^{-3} eV . K^{-1}. La diminution brutale du paramètre B pour de faibles additions de B_2O_3 est caractéristique du comportement d'un cation « modificateur ». La destruction de la structure de la silice liquide dans ce domaine de concentration est donc très importante. Il est possible de représenter la variation du paramètre B avec la fraction molaire N (SiO_2) par une expression de la forme

$$B = Bo + N^2 (\alpha N + \beta)$$

Bo est la valeur de B pour B_2O_3 liquide et les paramètres α et β sont obtenus par ajustement à partir des résultats expérimentaux :

$$\alpha = 55,6 \quad \text{et} \quad \beta = -4,7 \quad (\textit{fig. } 2).$$

TABLEAU 2

Compositions des liquides étudiés et les paramètres LnA et B. La viscosité μ est exprimée en dPas (poise). n est le nombre de mesures effectuées entres les températures T_1 et Tn (°C).

Echantillon	Compositions % B_2O_3 poids	N(SiO_2) mole	-LnA	B	n	T_1	Tn °C
Silice (ref.1	0	1	23.1	64.1	48	1600	2400
1	7.1	0.938	21.9	55.1	4	1760	1840
2	11.5	0.90	20.1	48.5	10	1727	1792
3	16.5	0.853	19.5	44.0	13	1690	1816
4	28.1	0.748	15.5	35.0	6	1300	1444
12	55.0+	0.554	12.3	21.9	7	695	1210
11	60.0+	0.484	12.04	19.8	8	610	1115
7	80.0+	0.223	12.4	15.02	7	540	1100
5	90.0+	0.107	13.1	14.2	8	420	1100
3 (ref.3)	94.0+	0.595	13.1	13.7	10	420	1130
B_2O_3 (ref.2)	100	0	12.3	13.2	8	800	1400

+ Compositions pondérales visées par la synthèse et les fractions molaires N(SiO_2) sont calculées d'après les analyses du tableau 1 de la Ref.3.

Des essais en cours montrent que d'autres liquides binaires comme $SiO_2-Al_2O_3$ ont un comportement semblable. L'ensemble des résultats de viscosité concernant les silicates liquides devraient permettre une approche structurale de leurs propriétés de transports.

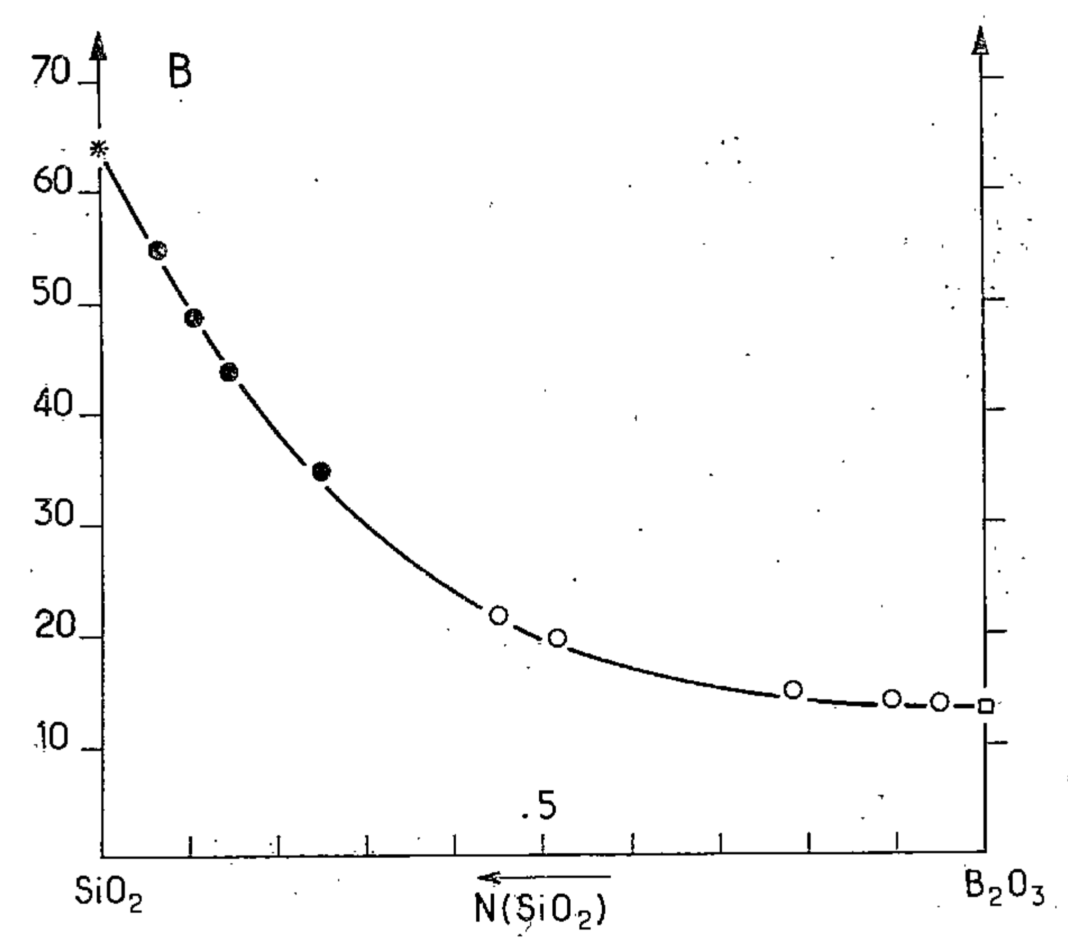


Fig. 2. — Paramètre B de la viscosité dans le système $SiO_2-B_2O_3$. Le tracé continu correspond à la relation $B=13,2+N^2\,(55,6\,N-4,7)$.

Présent travail, ●; silice pure, * [1] et B_2O_3 pur □ [2]; autres compositions binaires ○ issues de [3].

(*) Remise le 18 février 1980.

[1] G. URBAIN, *Rev. Int. Htes Tempér. et Réfract.*, 2, 1974, p. 133.
[2] E. F. RIEBLING, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49, 1966, p. 19.
[3] R. BRUCKNER et J. F. NAVARRO, *Glasstechn. Ber.*, 39, 1966, p. 283.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires, C.N.R.S.,
B.P. n° 5, 66120 *Odeillo-Font-Romeu.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Préparation et mise en évidence de la cyanamido-apatite phosphocalcique.* Note (*) de **Jean-Christian Trombe** et **Gérard Montel**, présentée par Jacques Bénard.

Une nouvelle apatite, la cyanamido-apatite phosphocalcique a été préparée et mise en évidence : dans cette apatite les ions $CN_2^{=}$ associés à des lacunes se substituent à deux ions hydroxyle de l'hydroxyapatite dans les tunnels du réseau.

Evidence is given for the synthesis of a new apatite, phosphocalcium cyanamido-apatite. In the channels of this apatite one $CN_2^{=}$ ion coupled with a vacancy substitutes for two hydroxyl ions of hydroxyapatite.

De nombreux exemples d'apatites dont les tunnels contiennent des ions bivalents associés à des lacunes ont été récemment mis en évidence au Laboratoire ([1], [2]).

Le premier exemple de telles apatites est constitué par l'oxyapatite phosphocalcique $Ca_{10}(PO_4)_6O\square$. Cette apatite se forme par déshydratation vers 900°C sous faible pression (10^{-5} Torr) de l'hydroxyapatite, elle est très instable et très réactive : en particulier elle se réhydrate partiellement lors de son refroidissement sous faible pression (environ 10^{-6} Torr) [1].

Son extrême réactivité nous a d'ailleurs permis de préparer de nouvelles apatites contenant des ions bivalents différents des ions $O^{=}$ ($CO_3^{=}$, $O_2^{=}$, $S^{=}$) [1] :

— soit par fixation de molécules gazeuses (CO_2, O_2) par les ions $O^{=}$,

— soit par échange des ions $O^{=}$ avec d'autres ions ($S^{=}$) présents sous forme de phase séparée (CaS) intimement mélangée à l'oxyapatite.

Nous avons cherché à préparer de nouvelles apatites contenant des ions bivalents et nous décrivons, dans la présente Note, les résultats que nous avons obtenus, sur l'introduction d'ions $CN_2^{=}$ dans les tunnels du réseau des apatites phosphocalciques.

Comme on le sait, la cyanamide calcique peut être obtenue par diverses réactions ([3], [4]) : l'une d'entre elles consiste en l'action de l'ammoniac sur la calcite (4) :

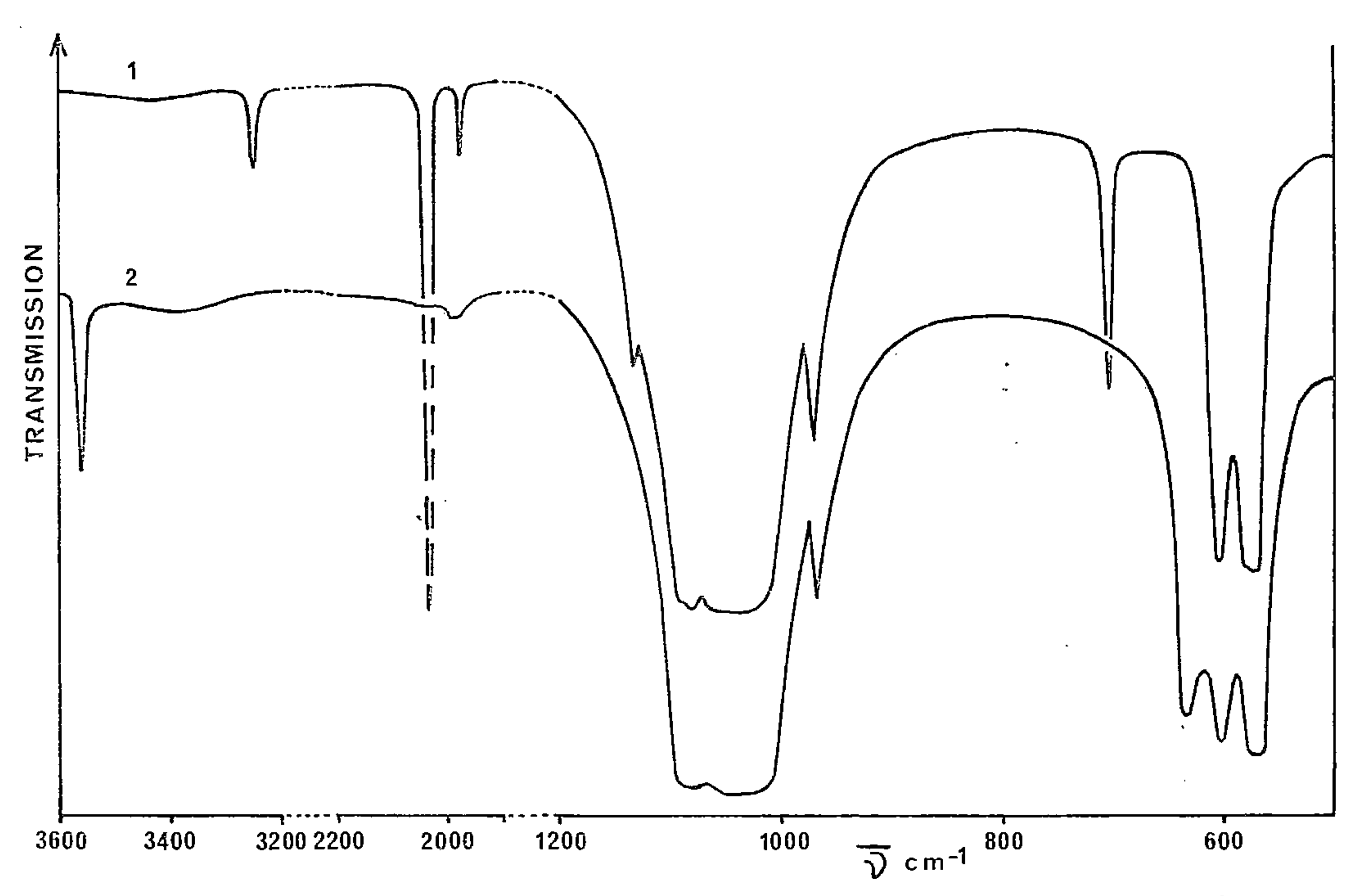
$$\text{(I)} \qquad CaCO_3 + 2\,NH_3 \xrightleftharpoons{500 \text{ à } 800^\circ C} CaCN_2 + 3\,H_2O.$$

Nous nous sommes inspirés de cette réaction et nous avons traité l'apatite carbonatée de type $A-Ca_{10}(PO_4)_6CO_3\square-$ par de l'ammoniac sec à des températures comprises entre 600 et 900°C. Ceci nous a permis d'effectuer les observations suivantes :

Il se produit bien une réaction entre les ions carbonate de l'apatite et l'ammoniac, réaction qui est en particulier décelable par l'apparition de nouvelles bandes en spectrométrie d'absorption infrarouge. Cependant cette réaction est incomplète, et elle est probablement plus complexe que celle qui intervient dans la formation de la cyanamide calcique : en effet, les échantillons obtenus en fin de réaction présentent une coloration grisâtre en raison de la présence de fines particules de carbone associées à l'apatite.

Nous avons alors recherché une autre méthode de préparation de la cyanamido-apatite et dans ce but nous avons tout d'abord préparé un échantillon de cyanamide calcique, aussi pur que possible, suivant la réaction I. Nous avons ensuite réalisé un mélange intime de cyanamide calcique et d'hydroxyapatite dans des proportions correspondant à un excès d'ions $CN_2^{=}$ par rapport à deux ions OH^-. Ce mélange a été traité vers 900°C durant 5 h sous faible pression (10^{-5} Torr).

L'étude par diffraction des rayons X des produits traités montre qu'il s'agit d'un mélange d'apatite de chaux vive et de cyanamide calcique. Les phases associées à l'apatite (CaO et $CaCN_2$) peuvent être éliminées par traitement au citrate d'ammonium ammoniacal suivi d'un lavage prolongé à l'eau distillée. Par ailleurs, comme nous l'avons vérifié, ce traitement n'affecte pas les caractéristiques structurales de l'apatite.



Spectres d'absorption infrarouge : (1) de la cyanamido apatite; (2) de l'hydroxyapatite.

Les paramètres cristallographiques de cette apatite (tableau) sont nettement différents de ceux de l'hydroxyapatite initiale ou encore de ceux de l'oxyapatite faiblement hydroxylée qui pourrait se former dans ces conditions [5].

Ces différences sont également reflétées par la spectrométrie d'absorption infrarouge. Le spectre de l'apatite obtenue après traitement (*fig.*, spectre 1) se distingue en particulier de celui de l'hydroxyapatite initiale (*fig.*, spectre 2) par la disparition des bandes des ions hydroxyle situées vers 633 et 3 565 cm^{-1} et par l'apparition de nouvelles bandes situées vers 705, 1 130, 1 970, 2 030 et 3 250 cm^{-1}. Parmi ces bandes, les bandes situées vers 705, 1 970, 2 030 et 3 250 peuvent être attribuées aux vibrations d'ions $CN_2^=$: en effet, les bandes de ces ions, dans la cyanamide calcique, se trouvent dans des domaines de fréquence voisins,

TABLEAU

Nature des composés	Paramètres cristallographiques a (Å)	± 0,002 Å	c (Å)	Teneur en N (% pondéral)	C
Hydroxyapatite	9,421	–	6,882	–	–
Oxyapatite légèrement hydroxylée	9,402	–	6,888	–	–
Cyanamido-apatite	9,470	–	6,877	$2,5_3$	$1,0_9$
Cyanamido-apatite stœchiométrique théorique	–	–	–	$2,7_7$	$1,1_9$

670, 1 945, 2 055 et 3 235 cm^{-1} [6], le déplacement de fréquence observé traduisant l'introduction de ces ions dans la structure apatitique

La bande observée vers 1 130 cm^{-1} nous paraît attribuable à un dédoublement des bandes phosphate, dédoublement qui traduit un abaissement de symétrie de la maille cristalline, et qui est observable toutes les fois que les tunnels du réseau sont occupés par des ions bivalents associés à des lacunes [2]. Cette observation, en accord avec la disparition des ions hydroxyle, indique que les ions $CN_2^=$ sont localisés dans les tunnels du réseau apatitique, où ils se substituent aux ions hydroxyle, à raison d'un ion $CN_2^=$ associé à une lacune pour deux ions hydroxyle.

Enfin la formation d'une cyanamido-apatite phosphocalcique a été confirmée par analyse chimique, en particulier du carbone et de l'azote.

Les résultats de cette analyse sont reportés sur le tableau : le rapport des proportions en azote et en carbone montre bien qu'il s'agit d'ions cyanamide. De plus, il indique que l'apatite analysée est proche de la stœchiométrie puisqu'elle contient environ $0{,}9_1$ ions $CN_2^=$ par maille.

Nous n'avons pas pour le moment réussi à obtenir de cyanamido-apatite phosphocalcique plus proche de la stœchiométrie que la précédente. Cependant la mise en évidence de ce nouveau type de substitution $2\,OH^- \leftrightarrow CN_2^=$ est susceptible de présenter un grand intérêt dans la connaissance de la dentine [7].

(*) Remise le 28 janvier 1980.

[1] J. C. TROMBE, *Thèse*, Toulouse, 1972; *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 251 et 8, 1973, p. 335.
[2] J. C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1271.
[3] P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, IV, 1958, p. 498.
[4] R. FRANCK et A. FREITAG, *Z. Elektrochemie*, 38, 1932, p. 240.
[5] J. C. TROMBE et G. MONTEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1978, p. 15.
[6] S. K. DEB et A. D. YOFFE, *Trans. Far. Soc.*, 55, 1959, p. 106.
[7] S. E. P. DOWKER et J. C. ELLIOTT (à paraître).

G. M. : *Institut national de polytechnique de Toulouse, place des Hauts-Murats*, 35006 *Toulouse*.

CHIMIE DE COORDINATION. — « *Les bleus de Platine* » : *nature du complexe formé par l'acétamide.* Note (*) de **Simone Durand, Gérard Jugie** et **Jean-Pierre Laurent**, présentée par Fernand Gallais.

La réaction directe de K_2PtCl_4 avec l'acétamide (CH_3CONH_2) en milieu aqueux permet dans certaines conditions d'isoler une espèce bleue de composition PtL_2Cl (avec $L = CH_3CONH^-$). Les propriétés physiques (spectroscopies infrarouge, RMN, RPE) permettent de conclure à la présence de platine dans l'état d'oxydation III.

K_2PtCl_4 and acetamide directly react in water: the results of the analytical data for the isolated blue species are in agreement with the composition PtL_2Cl (with $L = CH_3COHN^-$). The physical properties (infrared, NMR and EPR spectroscopies) are consistent with the presence of platinum atoms with the oxidation number of III.

Les complexes bleus du platine, faisant intervenir des coordinats amides, posent encore un certain nombre de problèmes même en ce qui concerne leur nature exacte (*cf.* les références citées dans [1]). Au point de vue chimique, ce problème est lié à celui de l'état d'oxydation effectif du métal lui-même; ces espèces ont été ainsi successivement considérées comme des complexes du platine (II) puis du platine (IV) [2]. Ces deux hypothèses structurales ne permettent pas, cependant, de rendre compte des caractéristiques essentielles de ces composés telles que : présence d'un chromophore bleu et intervention de centres paramagnétiques. En effet, au cours d'études récentes, des signaux RPE ont été enregistrés pour plusieurs de ces complexes bleus; cependant, ce caractère paramagnétique reste généralement faible, ce qui explique qu'il n'ait pu être détecté par de simples mesures de susceptibilité [3]. Par ailleurs, un autre problème important réside dans le mode de coordination des amides au métal, mais, dans ce domaine, on peut considérer que l'obtention récente de la structure cristallographique d'un bleu de platine dérivé de l'α-pyridone [4] apporte quelques précisions qui semblent pouvoir être étendues à l'ensemble des espèces bleues : l'amide réagirait sous forme déprotonée ($RCONH^-$) et se coordonnerait à la fois par les deux sites oxygéné et azoté. Une ambiguïté subsiste néanmoins sur le rôle du coordinat puisque ces deux sites peuvent se lier soit à un même centre soit à deux centres métalliques différents.

C'est dans le cadre général d'une étude de ces complexes bleus [1] que nous avons repris l'examen des produits de la réaction de l'acétamide avec K_2PtCl_4. En effet, les possibilités d'obtenir des espèces bleues au cours de ce type de réaction font l'objet de controverses dans la littérature ([3], [5], [6]), et, dans le cas où des espèces ont pu être isolées, leur caractérisation demeure non seulement imparfaite mais varie dans de larges proportions d'un auteur à l'autre ([5], [6]).

Le mode d'obtention que nous avons utilisé dérive de celui décrit dans la littérature [6] : K_2PtCl_4 est dissous, à température ambiante, dans une solution aqueuse concentrée d'acétamide. Le mélange réactionnel est ensuite porté à 40-50°C pendant plusieurs heures. Une coloration bleue très intense se développe rapidement, puis un précipité amorphe bleu foncé se forme. Il est séparé par centrifugation, lavé à l'eau et séché sous un vide poussé. Au cours des différentes préparations, nous avons fait varier la stœchiométrie du mélange réactionnel dans de fortes proportions. Il apparaît ainsi que la coloration bleue ne devient rapidement notable que si l'on utilise un très large excès de coordinat (40 moles par atome de Pt). Au voisinage du rapport molaire [acétamide]/[Pt] = 80/1, les résultats

de l'analyse chimique du complexe préparé conduisent à la composition $PtC_4H_8N_2O_2Cl$, ou plus schématiquement PtL_2Cl (en désignant par L une molécule d'acétamide déprotoné $[CH_3CONH]^-$). On obtient en effet des teneurs expérimentales égales à : 13,79 % (C), 2,51 % (H), 7,93 % (N), 9,72 % (Cl), 56,28 % (Pt), proches des valeurs calculées pour la formule PtL_2Cl, soit : 13,85 % (C), 2,32 % (H), 8,08 % (N), 10,22 % (Cl), 56,27 % (Pt). Les résultats physicochimiques mentionnés dans la suite de cet article se rapportent à cet échantillon.

CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES. — Les spectres de résonance magnétique du noyau ^1H, obtenus à 60 et 90 MHz pour des solutions dans $CHCl_3$, ne présentent pas d'élargissement notable des pics par rapport à ceux du coordinat libre; le spectre est constitué par deux raies d'aspects très différents : la première, située à $1,56 . 10^{-6}$ par rapport au signal du TMS interne, est un singulet fin attribuable aux protons méthyliques qui ont subi un blindage important par rapport à l'acétamide libre ($\Delta\delta \sim + 0,45 . 10^{-6}$); la seconde, située à champ fort ($\delta = — 0,6 . 10^{-6}$) est large et caractéristique d'un proton lié à l'azote. De plus, la position de cette résonance constitue une preuve de la déprotonation du groupement amide initial pour lequel $\delta_{NH_2} = 5,9 . 10^{-6}$. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Schmuckler et Limoni [6] qui observaient, pour les protons méthyliques, deux figures de résonance et les attribuaient toutes les deux à la forme complexée. Les valeurs des déplacements indiqués par ces auteurs permettent de penser qu'un des pics observés est dû au coordinat libre.

L'analyse du spectre infrarouge obtenu sur des échantillons solides dispersés dans CsBr conduit à des résultats voisins de ceux rapportés par Shchelokov et coll. [7], si ce n'est que les bandes fines observées aux environs de 3 590 cm^{-1} et attribuées à des coordinats hydroxo n'apparaissent pas dans nos spectres. Les aspects les plus significatifs, eu égard à la nature du mode de coordination de l'acétamide au métal, sont sans doute ceux qui correspondent aux glissements des diverses bandes amides : c'est ainsi que la bande amide I ($\nu_{C=O}$) à 1 610 cm^{-1} subit un abaissement de fréquence important ($\Delta \sim — 60$ cm^{-1}) par rapport au coordinat libre, alors que celle attribuable au mode amide III (principalement ν_{CN}) est fortement déplacée vers les hautes fréquences à 1 470 cm^{-1} ($\Delta \sim + 80$ cm^{-1}); par ailleurs, on note la présence d'une bande ν_{NH} à 3 245 cm^{-1} possédant un épaulement à 3 290 cm^{-1} caractéristique du groupe acétimide $\left(C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \right)^-$ et la disparition concomitante de la bande amide II (déformation NH_2 à 1 600 cm^{-1}) au profit d'une bande fine et très intense à 1 235 cm^{-1} attribuable au mode ρ_{NH}. Ces observations permettent d'affirmer sans ambiguïté que le coordinat subit une déprotonation et que ses deux sites nucléophiles participent à la coordination [8].

En ce qui concerne enfin la RPE, nous avons enregistré pour les diverses poudres préparées les figures de résonance qui présentent un aspect très proche de celui attendu dans le cas de symétrie axiale. Pour une fréquence de 9,62 GHz, on observe en effet deux massifs à 2 990 et 3 500 G. Les deux valeurs de g correspondantes (respectivement $g_{\perp} \sim 2,3 > g_{//} \sim 2,0$) sont en bon accord avec certaines déterminations effectuées récemment pour d'autres complexes bleus du platine [9]. Il est à noter également que, dans certaines conditions, des structures fines apparaissent sur les deux parties (axiale et équatoriale) du signal de résonance. Cependant, la largeur intrinsèque des signaux ne permet pas actuellement d'analyser ces figures ni, par conséquent, d'en trouver l'origine.

La susceptibilité magnétique d'un échantillon correspondant à la composition PtL_2Cl a été déterminée. On obtient une susceptibilité moléculaire égale à -80.10^{-6} u.é.m. C.G.S., ce qui, compte tenu de la contribution diamagnétique des coordinats, conduit à attribuer à chaque Pt un moment voisin de 0,2 M.B.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Les résultats analytiques aussi bien que les données spectroscopiques (IR et RMN) conduisent à attribuer à l'espèce obtenue en présence d'un gros excès de coordinat la composition PtL_2Cl, L représentant l'acétamide déprotoné (CH_3CONH^-) qui se coordonnerait à la fois par l'oxygène et l'azote de la fonction imide. Cette formulation implique l'intervention de platine dans l'état d'oxydation (III). Les valeurs de g déduites des spectres RPE sont d'ailleurs cohérentes avec celles attribuées par Amano [10] à un tel centre métallique. Dans cette hypothèse, la faible valeur du moment magnétique qui pourrait suggérer une structure du type valence mixte [Pt (III), Pt (II)] serait plutôt due à l'intervention de couplages entre centres paramagnétiques [Pt (III)] dans une structure polynucléaire. Rappelons ici que l'exemple le mieux caractérisé de complexe du Pt (III), soit $K_2 [Pt_2 (SO_4)_4 (H_2O)_2]$ [11] ne donne pas de signal RPE. Par ailleurs, l'intervention d'un seul type de platine a été mise en évidence par spectroscopie photoélectronique de rayons X dans un échantillon dont les caractéristiques analytiques sont très voisines de celles présentées par le complexe envisagé ici [12].

(*) Remise le 11 février 1980, acceptée le 18 février 1980.

[1] P. ARRIZABALAGA, P. CASTAN et J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 45.

[2] K. A. HOFMANN et G. BUGGE, *Ber.*, 41, 1908, p. 312; I. I. CHERNYAEV et L. A. NAZAROVA, *Izvest. Sekt. Platiny*, 26, 1951, p. 101; V. F. BARKOVSKII et L. M. KUL'BERG, *Izvest. Sekt. Platiny*, 28, 1953, p. 235; I. I. CHERNYAEV, E. V. HENDERET SKAYA, L. A. NAZAROVA et. A. S. ANTSYSHKINA, *Proceedings 7th I.C.C.C.*, Stockholm, 1962, p. 260.

[3] R. D. GILLARD et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2835.

[4] J. K. BARTON, D. J. SZALDA, H. N. RABINOWITZ, J. V. WASZCZAK et S. J. LIPPARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 1434.

[5] I. I. CHERNYAEV et L. A. NARAZOVA, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*, Otd. Khim. Nauk, 1953, p. 220.

[6] G. SCHMUCKLER et B. LIMONI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1977, p. 137.

[7] R. N. SHCHELOKOV, A. YU. TSIVADZE, A. G. MAIOROVA et G. N. KUZNETSOVA, *Zh. Neorg. Khimii*, 23, 1978, p. 1036.

[8] J.-P. LAURENT, P. LESAGE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 543.

[9] J. K. BARTON, C. CARAVANA et S. J. LIPPARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 7269.

[10] C. AMANO et S. FUJIWARA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 50, 1977, p. 1437.

[11] G. S. MURAVEISKAYA, G. A. KUKURA, V. S. ORLOVA, O. N. EVSTAF'EVA et M. A. PORAI-KOSHITS, *Dok. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 226, 1976, p. 596.

[12] V. I. NEFEDOC et Y. V. SALYN, *Inorg. Chim. Acta*, 28, 1978, p. L 135.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,
B.P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude par voltammétrie cyclique des réactions anodiques dans les bains cryolithe-alumine-aluminium dissous sur électrode de graphite.* Note (*) de **Damianos Damianacos, Frédéric Lantelme** et **Marius Chemla,** présentée par Jacques Bénard.

Nous avons utilisé la voltammétrie cyclique à balayage rapide pour l'étude des réactions anodiques dans les bains cryolithiques riches en alumine. La réponse de l'anode en graphite a été examinée en fonction de différents facteurs tels que la teneur du bain en Al_2O_3, la structure cristallographique de l'alumine utilisée (α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3), la présence de traces d'aluminium dissous dans le bain.

The anodic reaction of high alumina concentration cryolite melts has been investigated by both repetitive and single pulse linear sweep voltammetry with rapid variation of the electrode potential. The behaviour of graphite anode has been studied as a function of the alumina concentration and of the crystallographic structure (α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3). An important factor influencing the results is the amount of adsorbed water on alumina. Moreover we show that the presence of dissolved metal traces in the melt have a marked effect on the current potential response.

Dans des travaux antérieurs concernant l'application de la méthode chronopotentiométrique [1] et chronoampérométrique [2] à l'étude des réactions anodiques dans les bains de préparation de l'aluminium, nous avons mis en évidence le rôle prépondérant des propriétés interfaciales du système cryolithe-carbone-gaz anodiques. La réponse de l'électrode dépend essentiellement de l'état de sa surface, dont une partie est désactivée par la formation de composés gazeux.

Dans des travaux récents ([3]-[6]) la voltammétrie, principalement avec variation lente du potentiel, a été utilisée pour l'étude des réactions anodiques dans les bains cryolithe-alumine sur anode de platine ou de graphite. Le rôle des composés adsorbés se manifeste également dans la forme des courbes voltammétriques : lorsque l'intensité du courant de décharge des espèces oxygénées atteint une certaine valeur critique, on observe une chute très rapide de l'intensité ([3]-[4]). Dans le cas d'une électrode en graphite, l'analyse de ce phénomène effectuée par Kerouanton et coll. [3] à l'aide d'un appareil à impédance négative met en évidence l'existence d'un système électrochimique à états stationnaires multiples, par suite d'un processus d'activation-passivation dû à la présence de composés carboxygénés ($C_x O$). Une passivation partielle de la surface de l'électrode due à la présence des composés $C_x O$ a été également observée par Millet et Rolin [7] en utilisant une anode tournante en graphite. Seul le récent travail de Calandra, Castellano et Ferro [6] met en œuvre la voltammétrie cyclique à balayage rapide et suggère l'existence des composés carboxygénés chargés sur la surface du graphite ($C_x O^-_{ads}$) dont la décharge ($C_x O^-_{ads} \rightarrow C_x O_{ads} + e$) constitue l'étape déterminante du processus anodique.

Afin de compléter notre étude sur les réactions anodiques dans la cryolithe fondue avec les méthodes électrochimiques transitoires, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique; la réponse d'une anode en graphite à une variation linéaire du potentiel à différentes vitesses a été examinée en fonction des différents facteurs : teneur en Al_2O_3 du bain, structure cristallographique de l'alumine, présence de traces d'aluminium dissous. Les résultats de ces expériences seront comparés à ceux obtenus par chronopotentiométrie [1] et chronoampérométrie [2].

Le potentiel est imposé par un potentiostat « Amel 555 »; cet appareil est piloté par un générateur de fonction « Amel 565 » qui impose une variation linéaire du potentiel dans une gamme comprise entre 1 mV/s et 500 V/s. Les courbes I-V sont enregistrées sur un oscilloscope « Tektronix 7313 » muni d'un tiroir différentiel. Ces expériences sont effectuées dans un bain cryolithique en contact avec une couche d'alliage liquide 40 % Al-60 % Cu en poids

pour lequel l'activité de l'aluminium est connue [8]. La cellule expérimentale est la même que celle utilisée dans un travail précédent ([1], [2]). Le mélange cryolithe-alumine fondu est contenu dans un creuset en graphite protégé intérieurement par une chemise en nitrure de bore; ainsi, le carbone n'est pas en contact avec le bain cryolithique saturé en aluminium. Le contact électrique entre le métal liquide qui sert de cathode et le creuset est réalisé à l'aide d'un disque en diborure de titane. L'anode est en graphite (n° 3780 « Carbone Lorraine ») à extrémité conique. L'électrode de référence est formée par électro-déposition d'une couche d'aluminium sur un barreau en borure de titane (diamètre : 3,5 mm). La nature de l'alumine utilisée est un facteur important pour la caractéristique courant-tension. Normalement nous avons utilisé l'alumine α; certains essais ont été effectués avec l'alumine γ.

La figure 1 représente les courbes courant-tension sur une anode en graphite pour différentes concentrations en Al_2O_3. Nos résultats sont caractérisés par le fait que nous observons une chute très rapide de l'intensité du courant lorsqu'elle atteint une certaine

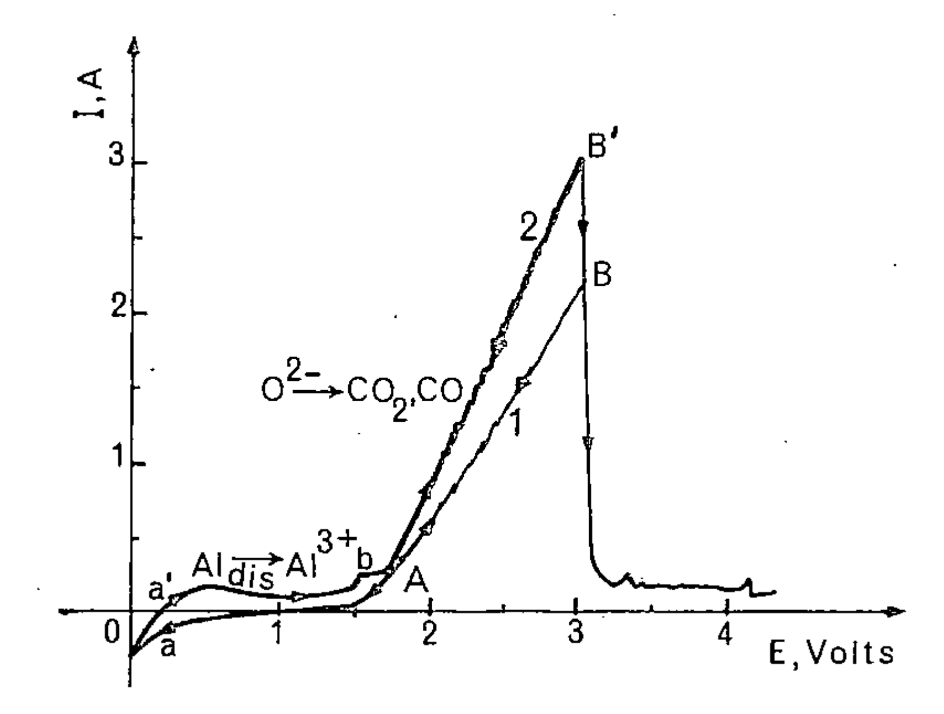


Fig. 1. — Voltammogramme sur une anode de graphite en présence d'aluminium dissous; $v = 500$ mV/s, $S = 0{,}92$ cm², $T = 1\,035$°C, référence Al^{3+}/Al^0. Courbe 1 : 1,7 % Al_2O_3, courbe 2 : 2,7 % Al_2O_3. Les courbes de retour concernent uniquement le domaine de potentiel entre 0 et 3 V.

valeur critique ($E \simeq +3$ V par rapport à l'électrode Al^{3+}/Al^0) avant que le courant d'oxydation de l'ion O^{2-} atteigne le maximum correspondant au pic qui devrait être normalement obtenu. En effet, le voltammogramme obtenu à grande vitesse de balayage ($v = 500$ mV/s) a une morphologie tout à fait particulière, présentant des similitudes avec celui observé par Kerouanton [4] avec un balayage lent ($v = 16{,}66$ mV/s) : le courant croît d'abord presque linéairement selon la branche AB du voltammogramme puis décroît brutalement lorsque le potentiel atteint la valeur de $+3$ V (par rapport à Al^{3+}/Al^0) environ. D'ailleurs, si nous prenons la précaution d'arrêter la montée du potentiel juste avant le point critique B, le diagramme de retour comporte une branche BA parfaitement superposée à la branche aller (*fig.* 1). Par contre, le courant de retour dans cette zone présente une hystérésis lorsque notre balayage dépasse le point critique B, comme il a été également observé par Kerouanton [4].

RÔLE DE LA CONCENTRATION ET DE LA NATURE DE L'ALUMINE. — L'un des premiers résultats de cette étude a été de montrer que la partie linéaire AB du voltammogramme dépend de la concentration en alumine, tout au moins à la condition que cette concentration soit relativement faible ($1 \leq \% Al_2O_3 \leq 4$) et que l'alumine utilisée soit constituée de α-Al_2O_3 (alumine cristallisée, parfaitement anhydre, calcinée à 1 200°C). En effet, les courbes 1 et 2 de la figure 1 présentent une partie rectiligne dont la pente est approximativement proportionnelle à la teneur en Al_2O_3. Ce résultat est conforme à l'équation qui décrit l'intensité du courant dans le cas d'un transfert irréversible [9], correspondant à la réaction

$O^{2-}+1/2\,C \rightarrow 2\,e+1/2\,CO_2$: $i=n\,FC^0\sqrt{\pi D b}\,\chi(bt)$ où i, n, F et D ont leur signification habituelle, C^0 est la concentration de l'espèce électroactive, b est une variable proportionnelle à la vitesse du balayage en potentiel et t le temps. En fait, la forme linéaire observée est différente de la morphologie habituelle de la fonction $\chi(bt)$, ce qui peut s'interpréter par l'absence de diffusion de l'espèce Red en solution et plus encore par la formation des produits réactionnels à l'état gazeux.

Ce résultat confirme donc nos observations précédentes selon lesquelles la formation des composés gazeux adsorbés diminue considérablement la surface active de l'électrode ([1], [2]). Ce phénomène prend une importance particulière lorsque le potentiel atteint la valeur critique (point B, *fig.* 1) où on observe une chute brutale de i traduisant une passivation de l'électrode par les composés oxygénés formés, phénomène qui précède l'effet d'anode proprement dit.

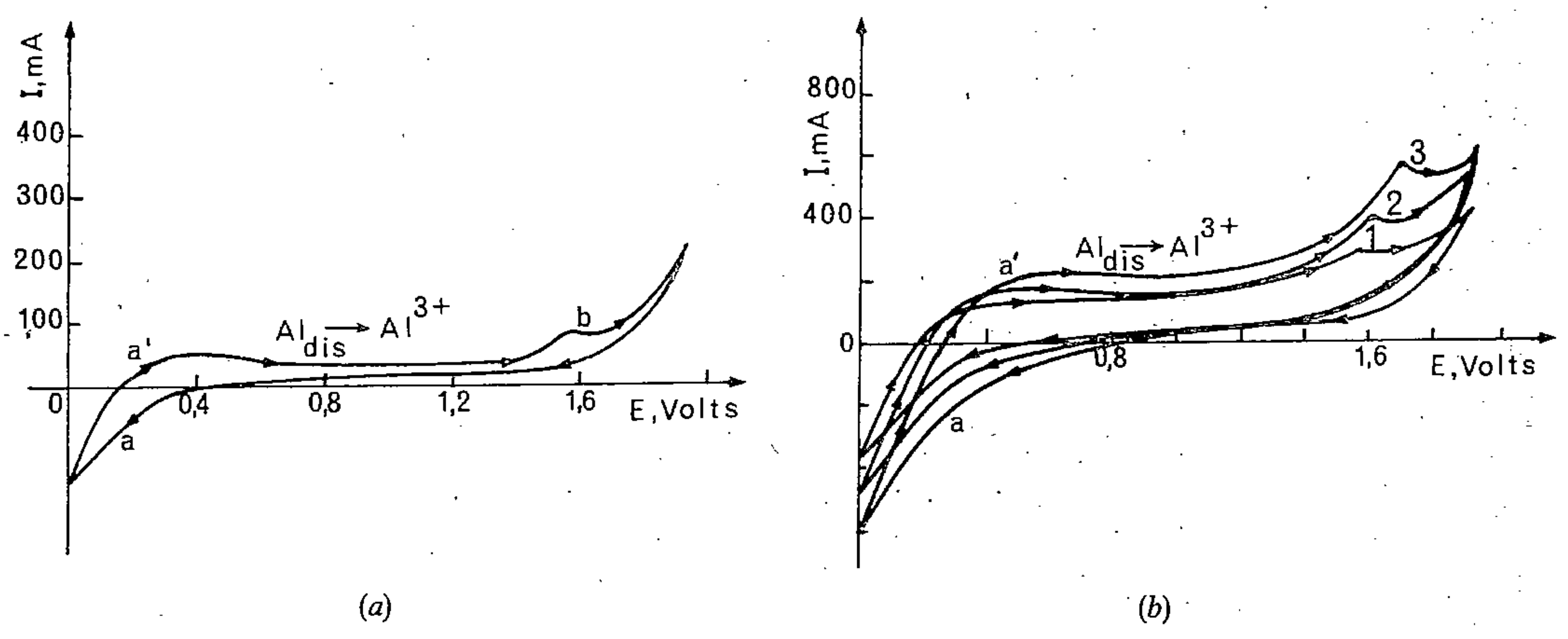


Fig. 2. — Courbes voltammétriques de l'oxydation anodique du métal dissous dans la bain cryolithe-alumine sur une anode en graphite; S = 0,94 cm², teneur en alumine 0,7 % en poids, T = 1 035°C, v = 50 mV/s (*fig.* 2 *a*) et v = 0,5, 2 et 10 V/s (*fig.* 2 *b*, courbes 1, 2, 3).

Le rôle prédominant de la désactivation de l'électrode par les gaz adsorbés est confirmé de manière particulièrement nette lorsque l'alumine utilisée est constituée de γ-Al_2O_3; celle-ci est une alumine calcinée à basse température (700°C environ) possédant une grande surface spécifique de l'ordre de 70 m²/g et contenant des teneurs en eau de l'ordre de 2-3 % soit à l'état adsorbé, soit insérée dans le réseau [10]. Dans ce dernier cas, on constate que la réponse en courant devient pratiquement indépendante de la concentration en alumine et est donc contrôlée par la surface active résiduelle de l'électrode.

En effet, la présence d'humidité dans cette alumine a comme résultat le dégagement de quantités importantes de CO et H_2 dues à la réaction :

$$C+H_2O \rightarrow CO+H_2.$$

La très forte adsorption des gaz H_2 et CO, mise en évidence dans une étude récente de la composition des gaz anodiques dans les bains cryolithe-alumine en fonction de la nature de l'alumine utilisée [10], conduit à la passivation de l'électrode; ce phénomène est prépondérant et la caractéristique courant-tension ne suit plus les lois habituelles.

Un phénomène semblable a été évoqué lorsque l'alumine γ est ajoutée dans le bain lors de l'investigation des réactions anodiques par chronopotentiométrie [1]; le temps de transition τ diminue fortement après l'addition d'alumine γ et augmente ensuite très lentement pour

arriver à une valeur stable dans un intervalle de temps qui peut atteindre plusieurs dizaines de minutes. La diminution brutale du τ est accompagnée d'une forte augmentation de l'impédance de la cellule qui ensuite revient très lentement à sa valeur initiale [1].

RÔLE DE LA PRÉSENCE D'ALUMINIUM DISSOUS. — La courbe voltammétrique de la figure 1 met en évidence la vague de l'oxydation anodique de l'aluminium dissous, observée également sur une électrode de carbone par plusieurs auteurs ([5], [11]). Le pic (*a'*) correspond à la redissolution de l'aluminium métallique (ou sodium) déposé en (*a*) (*fig.* 1). La vague (*b*) observée après le palier classiquement attribué à l'oxydation du métal dissous et avant la décharge de l'alumine varie avec la vitesse de balayage en potentiel (*fig.* 2 *a* et *b*, $E_{1/2} \simeq 1{,}5$ V pour $v = 50$ mV/s). Kerouanton [4] a observé une vague à peu près au même potentiel sur une électrode de carbone vitreux.

A partir du palier $Al_{dis} \to Al^{3+} + ne$ (*fig.* 2 *a*, $v = 50$ mV/s) nous obtenons une valeur de courant limite de diffusion du métal dissous de l'ordre de 30 mA/cm^2 qui est comparable à celle obtenue dans un travail précédent par chronopotentiométrie [12]. Nous pouvons attribuer la vague *b* soit à une réaction parasite due à la pollution du bain par le creuset en nitrure de bore fritté [5] soit à une deuxième étape d'oxydation du métal dissous; en effet, le récent travail de Thonstad et Oblakowski [13] sur la migration électrique de l'aluminium dissous a mis en évidence deux espèces dues à la dissolution du métal dans le bain cryolithique possédant des mobilités très différentes.

(*) Remise le 18 février 1980.

[1] F. LANTELME, D. DAMIANACOS et J. CHEVALET, *Electrochim. Acta*, 23, 1978, p. 717.

[2] D. DAMIANACOS, F. LANTELME et M. CHEMLA, *J. Chim. Phys.*, 76, 1979, p. 391.

[3] A. KEROUANTON, C. GABRIELLI, N. KEDDAM et V. PLICHON, *J. Electroanal. Chem.*, 57, 1974, p. 273.

[4] A. KEROUANTON, *Thèse de Doctorat d'État*, C.N.R.S. n° A.O. 10860, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1975, p. 71-133.

[5] G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING, P. HOMSI, V. PLICHON, J. P. SAGET et A. KEROUANTON, *J. Electroanal. Chem.*, 75, 1977, p. 665.

[6] A. J. CALANDRA, C. E. CASTELLANO et C. M. FERRO, *Electrochim. Acta*, 24, 1979, p. 425.

[7] J. P. MILLET et M. ROLIN, *Proceedings 4th Inter. Conference I.C.S.O.B.A.*, Athènes, 3, 1978, p. 265.

[8] T. S. WILDER, *Trans. Metallurg. Soc. A.I.M.E.*, 233, 1965, p. 1202.

[9] R. S. NICHOLSON et I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 706.

[10] D. DAMIANACOS, *Thèse de Doctorat d'État*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1980, p. 15-21.

[11] P. J. BARAT et J. COURSIER, *Proceedings 2nd Inter, Conference I.C.S.O.B.A.*, Budapest, 4, 1969, p. 113; J. P. SAGET, V. PLICHON et J. BADOZ-LAMBLING, *Electrochim. Acta*, 20, 1975, p. 825.

[12] F. LANTELME, D. DAMIANACOS et M. CHEMLA, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1980, p. 498.

[13] J. THONSTAD et R. OBLAKOWSKI, *Proceedings 3th Inter. Conference on Molten Salt Chemistry*, Wroclaw-Karpacz, Poland, 1979, p. 324; 30*th Meeting I.S.E.*, Extended Abstracts, Trondheim, Norway, 1979, p. 172.

Laboratoire d'Électrochimie, E.R.A. 310,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CATALYSE. — *Cinétique de la méthanation du dioxyde de carbone sur catalyseur Ni-MgO*. Note (*) de **Robert Bardet** et **Yves Trambouze**, présentée par Paul Laffitte.

L'étude cinétique de la méthanation de CO_2 confirme que ce réactif réagit différemment de CO. La vitesse de réaction obéit sensiblement à la relation de Langmuir impliquant l'adsorption des deux réactifs sur un même site, l'hydrogène adsorbé n'étant pas dissocié.

In our preceding Note we showed that on Ni/MgO catalysts the methanation of CO_2 proceeds more rapidly and at lower temperature than that of CO. The present kinetic study confirms this difference of activity between CO_2 and CO and indicates further that CO is not an intermediate on CO_2 methanation. The kinetic law approches a Langmuir expression for the reactant weakly adsorbed on the same site: H_2 is not dissociated.

Dans une précédente Note [1], nous avons exposé les résultats de l'étude comparative de l'hydrogénation des oxydes de carbone sur un catalyseur spécialement mis au point pour la méthanation de CO_2. Nous avons constaté que le dioxyde produit plus de méthane et à plus basse température que le monoxyde et en avons déduit que l'hydrogénation de CO_2 s'effectue selon un processus autre que la simple hydrogénation de CO obtenue au cours d'une première étape de réduction comme cela est généralement admis.

Il est donc très probable que la cinétique de la méthanation des oxydes de carbone soit différente. Celle de CO a fait l'objet de très nombreux travaux conduisant d'ailleurs à des lois assez différentes, ce qui montre que le mécanisme de cette réaction apparemment simple est loin d'être élucidé. Par contre, il n'y a que peu d'études publiées sur l'hydrogénation de CO_2, et les lois proposées sont également diverses (*voir* les mises au point [2] à [6]).

Sur notre catalyseur, nous avons repris l'étude cinétique de la méthanation de CO_2 par l'hydrogène avec des rapports CO_2/H_2 proches de la stoechiométrie. Rappelons que la masse de contact est obtenue en imprégnant la magnésie par une solution de nitrate de nickel hexammine à une concentration telle que nous avons finalement 15 p. cent de nickel. La surface spécifique est de 94 $m^2.g^{-1}$ et la surface métallique de 140 $m^2.g^{-1}$ ce qui indique une très bonne dispersion du métal [7]. L'activation est obtenue par réduction dans un courant d'hydrogène de 2 $l.h^{-1}$ en montée de température de 4°C.mn^{-1} jusqu'à 600°C température maintenue une nuit. La réaction est effectuée dans un microréacteur différentiel avec 75 mg de catalyseur. Les dosages des produits sont faits par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne « Carbosieve S » avec détection catharométrique. Les réactifs : H_2, CO_2, sont dilués dans l'hélium en proportions variables et envoyés dans le réacteur à des débits variant de 2 à 7 $l.h^{-1}$ et à des températures comprises entre 160 et 230°C. Les conditions ont été choisies de telle façon que les taux de conversion de CO_2 n'excèdent pas 10 p. cent et que la diffusion n'intervienne pas.

Dans ces conditions, nous avons fait varier la pression partielle de chacun des réactifs, l'autre étant maintenue constante, et tracé les droites $\log V_0 = n \log P$, les vitesses initiales (V_0) étant obtenues par extrapolation pour un temps de contact nul. La mesure de la pente de ces droites donne l'ordre par rapport au réactif dont nous avons fait varier la pression partielle. Nous avons ainsi obtenu :

$$n_{CO_2} = 0{,}2, \qquad n_{H_2} = 1{,}2.$$

Donc, pour la réaction

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\,H_2O,$$

nous avons, dans nos conditions, la loi cinétique

$$V = k\,P_{CO_2}^{0,2}.P_{H_2}^{1,2}.P_{CH_4}^{p}.P_{H_2O}^{q}.$$

Pour déterminer les ordres partiels, nous avons ajouté au mélange réactionnel 10 $CO_2-40\,H_2-50\,He$ de 1 à 5 p. cent d'eau puis de méthane, c'est-à-dire des quantités voisines de celles obtenues au cours de la réaction. Aucun de ces produits n'influencent la vitesse, donc : $p=q=0$, et la loi devient

$$V_0 = k.P_{CO_2}^{0,2}.P_{H_2}^{1,2}.$$

Nous avions remarqué le rôle inhibiteur du monoxyde de carbone, d'ailleurs déjà signalé par quelques auteurs (*loc. cit.*). Nous en avons donc ajouté de 1 à 5 p. cent au mélange initial et avons obtenu une diminution de vitesse sensiblement proportionnelle à la quantité de CO ajouté. Donc, en présence de CO, qui dans nos conditions *n'est pas un produit de réaction,* celle-ci étant très sélective, la loi cinétique devient

$$V_0 = k.P_{CO_2}^{0,2}.P_{H_2}^{1,2}.P_{CO}^{-1}.$$

L'énergie apparente d'activation mesurée avec les réactifs en proportion stoechiométrique et dilués à 50 p. cent est de 92 kJ au lieu des 105 précédemment trouvés avec le mélange $CO_2+4\,H_2$ pur [1].

Les quelques auteurs qui ont étudié la cinétique de cette réaction sur catalyseurs au nickel, nickel-chrome, ruthénium ([8] et *loc. cit.*) ont proposé des lois assez voisines, quelquefois plus complexes, avec n_{CO_2} voisin de 0,5 et n_{H_2} proche de 1, ce qui peut être considéré en accord avec nos résultats.

La première conclusion que nous pouvons tirer de ces résultats est que l'adsorption de l'hydrogène est non dissociante car, dans le cas contraire, nous aurions trouvé pour ce réactif un ordre fractionnaire voisin de 0,5. Dans notre précédente Note [1], nous avons supposé un mécanisme impliquant la formation sur le support d'espèces carbonatées migrant sur le métal pour former une espèce $Ni_4\,CO_{ads}$. Il y aurait donc, en fait, concurrence d'adsorption des réactifs ou de leurs dérivés sur les mêmes sites métalliques et la cinétique serait justiciable, comme l'a proposé Jungers [8], de l'équation de Langmuir :

$$V = k\,KP.K'P'/(1+KP+K'P')^2,$$

où K et K′ sont les constantes des équilibres d'adsorption des réactifs aux pressions partielles P et P′. Cette loi n'est pas en contradiction avec la nôtre car, en cinétique hétérogène, les ordres n'ont pas le caractère de constante qu'ils ont d'après la définition d'Ostwald appliquée aux réactions en solution et calculés d'après la méthode différentielle ci-dessus. En effet, fréquemment, les ordres partiels varient de 0 à 1 selon les pressions partielles. D'ailleurs, si nous appliquons la transformée linéaire de cette relation

$$(P/V)^{1/2} = 1 + K'P'/(k\,KK'P')^{1/2} + (K/k\,K'P')^{1/2}.P$$

en portant $(P/V)^{1/2}$ en fonction de P_{CO_2} dans un domaine où le rapport H_2/CO_2 est voisin de 1, nous obtenons effectivement une droite dont les points expérimentaux ne s'écartent pas de plus de 5 p. cent, écart qui entre largement dans les erreurs expérimentales.

Quoiqu'il en soit, ces lois se différencient nettement de celles données pour la méthanation de CO (*loc. cit.*), plus ou moins complexes, qui peuvent se résumer, en simplifiant beaucoup à

$$V = k\,P_{H_2}^{n}/P_{CO}^{m},$$

avec

$$1/2 \leqq n \leqq 2 \quad \text{et} \quad 0 \leqq m \leqq 2,$$

ce qui amène notre deuxième conclusion confirmant celle précédemment donnée [1] : CO_2 réagit selon un processus qui lui est propre et qui ne peut se ramener à une simple réduction préalable en CO.

(*) Remise le 18 février 1980.

[1] R. Bardet et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 101.
[2] P. H. Emmett, *Catalysis*, IV, 1956, p. 473.
[3] G. A. Mills et F. W. Steffgen, *Catalysis Reviews*, 8, 1974, p. 178.
[4] L. Seglin, *Adv. Chem. Ser.*, 146, 1975, A.C.S., éd. Washington.
[5] M. A. Vannice, *Catalysis Reviews*, 14, 1976, p. 153.
[6] M. Primet, G. A. Martin et J. A. Dalmon, *J. Catal.*, 46, 1977, p. 25.
[7] R. Bardet, M. Perrin, M. Primet et Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, 75, 1978, p. 1079.
[8] J. Nicolai, M. D'Hont et J. C. Jungers, *Bull. Soc. chim. belges*, 55, 1946, p. 160.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
2, avenue Einstein, 69626 *Villeurbanne Cedex.*

CATALYSE. — *Propriétés catalytiques et électriques du composé La_2CoO_4*. Note (*) de **Louis-René Le Coustumer, Yolande Barbaux, Jean-Pierre Bonnelle, Jean Loriers** et **Françoise Clerc**, présentée par Paul Laffitte.

Le dosage de la non-stoechiométrie du composé La_2CoO_4 conduit à la formulation La^{3+} $[Co^{2+}_{0,3}\,Co^{3+}_{0,7}]$ $O^{2-}_{4,35}$. L'activité catalytique dans l'oxydation totale du méthane est comparée aux activités d'autres oxydes contenant du cobalt. Les différences sont expliquées par les propriétés électriques particulières du solide étudié qui sont reliées à sa structure et à sa non-stoechiométrie.

The analysis of non-stoichiometry of La_2CoO_4 leads to the formula La^{3+} $[Co^{2+}_{0,3}\,Co^{3+}_{0,7}]$ $O^{2-}_{4,35}$. The catalytic activity in total oxidation of methane of this compound is compared with the activity of other cobalt oxides. The differences are explained by particular electrical properties of the studied compound which are related to the structure and non-stoechiometry.

L'étude de la réactivité du composé La_2CoO_4 fait suite aux travaux, précédemment entrepris, sur l'activité catalytique des ions cobalt dans différentes matrices ([1], [2]). La structure de ce solide est orthorhombique à température inférieure à 575°C et quadratique type K_2NiF_4 à plus haute température [3]. L'existence d'un écart à la stoechiométrie notable par excès d'oxygène [3], impose la présence simultanée d'ions Co^{2+} et Co^{3+}, en principe dans un environnement octaédrique. La formule développée de ce composé peut donc s'écrire :

$$La^{3+}_2\,[Co^{2+}_{1-\varepsilon}\,Co^{3+}_{\varepsilon}]\,O^{2-}_{4+(\varepsilon/2)}.$$

Partie expérimentale. — Les échantillons sont préparés par coprécipitation des quantités adéquates de lanthane et de cobalt en solution nitrique, par la triéthylamine selon une technique semblable à celle utilisée pour préparer $LaCoO_3$ [2]. La décomposition effectuée par recuits successifs jusqu'à 1100°C, sous argon, conduit au composé désiré. Les aires spécifiques de ces solides sont faibles (inférieures à $1\ m^2.g^{-1}$), ce qui est habituel pour des composés obtenus par des recuits à haute température.

Le spectre de diffraction des rayons X des échantillons est identique à celui trouvé dans la littérature pour des composés préparés par d'autres voies ([3], [4]).

Les mesures d'activité catalytique sont réalisées en microréacteur différentiel avec la réaction test d'oxydation du méthane en gaz carbonique et eau. Les caractéristiques cinétiques de la réaction sont identiques à celles obtenues avec les autres oxydes contenant du cobalt étudiés précédemment (les ordres apparents par rapport au méthane et à l'oxygène sont 0,9 et 0,15 respectivement), mais l'énergie d'activation est notablement plus élevée : $35\ kcal.mole^{-1}$ au lieu de 20 à $26\ kcal.mole^{-1}$ antérieurement [1]. L'activité catalytique mesurée à 440°C est égale à 1.10^{-3} mole $CO_2\,h^{-1}.m^{-2}$.

La conductivité électrique mesurée en basse fréquence montre un comportement classique de semi-conducteur de type *p*, on observe une discontinuité très nette au voisinage de la température 340 ± 20°C, aussi bien sous oxygène que sous azote (*fig.* 1).

Les mesures thermogravimétriques effectuées en microbalance permettent de préciser plusieurs points :

— la réduction par l'hydrogène à températures croissantes jusqu'à 500°C, en admettant qu'elle conduit à $La_2O_3 + Co$ [5], permet de déterminer la stoechiométrie des échantillons. Nous obtenons $La^{3+}_2\,[Co^{2+}_{0,7}\,Co^{3+}_{0,3}]\,O_{4,15}$ pour le composé non traité sous oxygène. Le chauffage sous oxygène à 450°C conduit au composé $La^{3+}_2\,[Co^{2+}_{0,3}\,Co^{3+}_{0,7}]\,O^{2-}_{4,35}$;

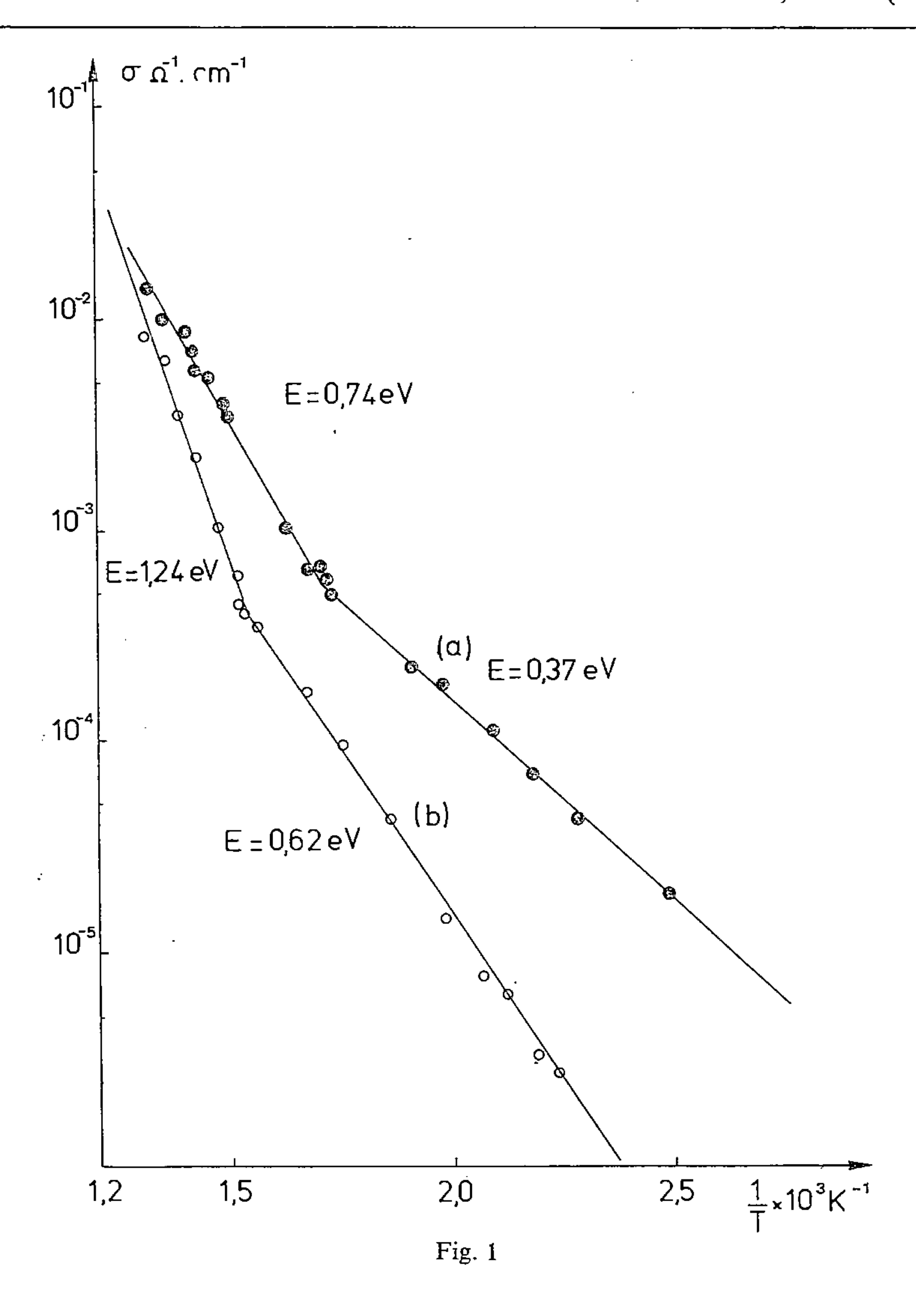


Fig. 1

— la masse des échantillons préalablement chauffés sous oxygène à 450°C (stoechiométrie La^{3+} $[Co^{2+}_{0,3}\ Co^{3+}_{0,7}]\ O^{2-}_{4,35}$) dépend de la température et de la pression d'oxygène (*fig.* 2). Sous oxygène (*fig.* 2*a*), la masse de l'échantillon augmente brusquement lorsqu'on passe de 340 à 400°C, le phénomène inverse se produit par diminution de la température. Sous azote ($p_{O_2} = 5.10^{-6}$ atm) la masse décroît linéairement lorsque la température croît, on observe également une discontinuité vers 380 ± 10°C (*fig.* 2 *b*);

— le nombre de sites d'oxydation totale, déterminé par mesure de l'adsorption d'oléfines selon une technique décrite précédemment [6], est égal à $2 \pm 0,5.10^{18}$ sites.m^{-2}, quantité égale à celle obtenue pour les spinelles Co_3O_4 et $Co_{3-x}Zn_xO_4$.

Discussion. — L'activité catalytique mesurée pour les échantillons La_2CoO_4 est faible en comparaison des résultats obtenus avec des solides possédant le même nombre de sites d'oxydation totale [6]. La conductivité électrique mesurée à 441°C sous oxygène est également faible $9.10^{-3}\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Ces résultats peuvent s'expliquer en mettant en cause la qualité du site [6] : nous avons, en effet, observé, pour une série d'oxydes $Co_{3-x}Zn_xO_4$, avec $O < x < 1$, possédant le même nombre de sites d'oxydation totale, que l'activité

dépendait fortement de la conductivité électrique, donc de la facilité des transferts électroniques. La_2CoO_4 possède des plans $(CoO_4)_n$ où le couplage électrique est bidimensionnel contrairement aux solides précédemment étudiés : pérovskites et spinelles où les octaèdres (CoO_6) n'étaient pas séparés le long de l'axe c par des plans isolants $(LaO_4)_n$.

La variation plus grande de la conductivité avec la température (énergie d'activation = 17 kcal.mole^{-1} contre 1 à 3 kcal.mole^{-1} pour Co_3O_4) s'explique elle aussi par les considérations structurales précédentes sans que soit mise en cause la nature des phénomènes de transfert électrique (conductivité par saut). Une preuve de ceci est donnée par

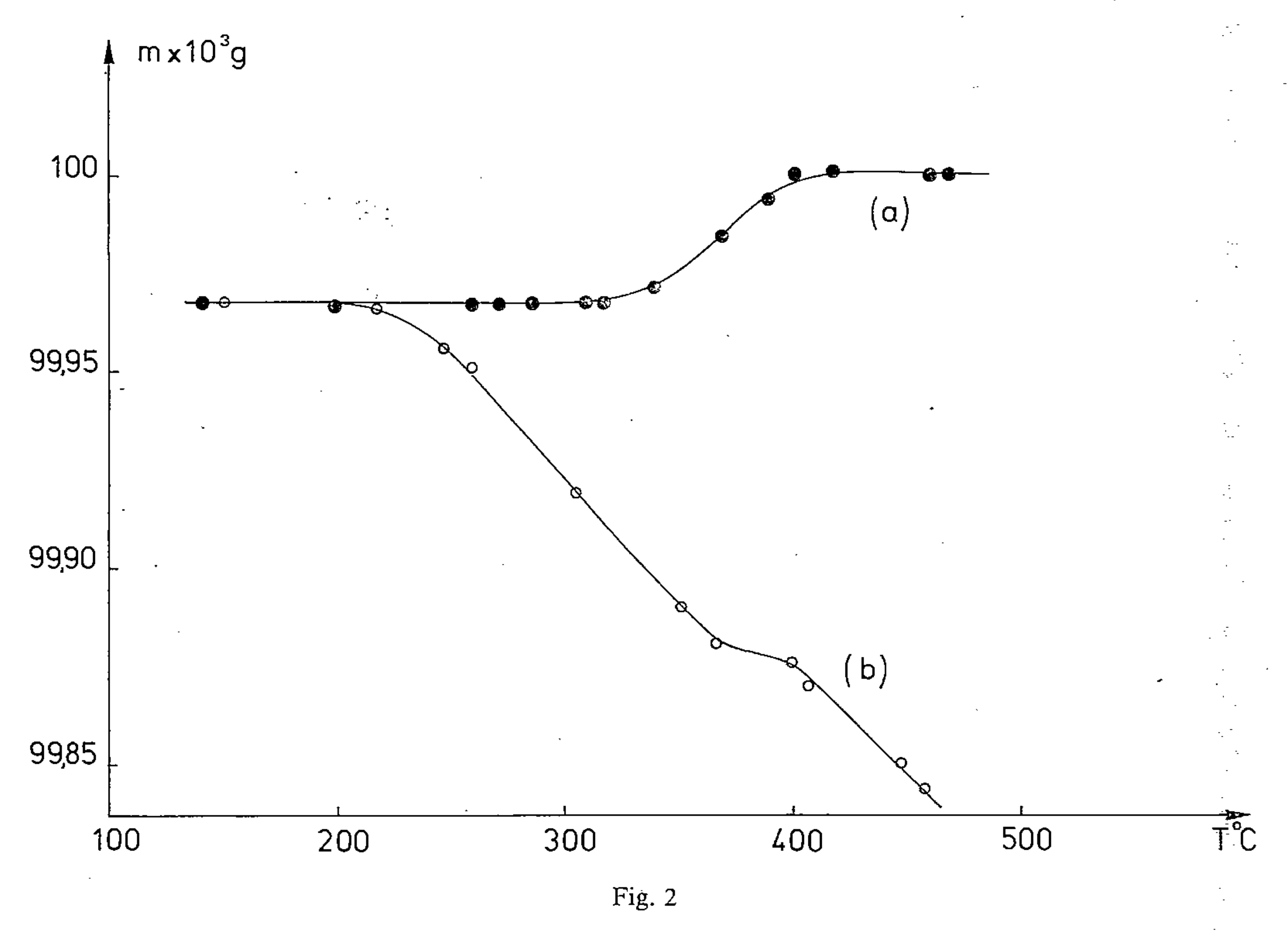


Fig. 2

la comparaison des mesures de conductivité et de masse. La variation brutale de la quantité d'oxygène contenu dans le solide entre 340 et 400°C a été également observée par Lehuede et Daire [3]. Suivant ces auteurs, ce changement de stoechiométrie s'accompagne d'une modification de paramètres cristallins de la maille orthorhombique, en particulier le paramètre c passe brusquement de 12,7 à 12,9 Å à 380°C. Nos mesures montrent une discontinuité des courbes $\log \sigma = f(1/T)$ dans le même domaine de température (*fig.* 1), l'énergie d'activation de la conductivité étant plus élevée à haute qu'à basse température. L'augmentation du paramètre c a pour conséquence l'éloignement des plans $(CoO_4)_n$, de plus le paramètre a augmente régulièrement lorsque la température croît [3], ce qui a été également observé dans le cas du composé $SrLaCoO_4$ [7]. Ces considérations cristallographiques expliquent l'augmentation de l'énergie de conductivité : il faut plus d'énergie au trou p^+ pour passer d'un ion cobalt à un autre.

L'oxygène excédentaire par rapport à la stoechiométrie prévue de La_2CoO_4 (ceci correspond à sensiblement 1,5 mole d'atome d'oxygène en excès par maille) peut se localiser dans les lacunes des plans contenant les ions cobalt. Son insertion serait facilitée par la distorsion du réseau due au basculement des octaèdres CoO_6 ainsi que l'ont observé d'autres auteurs [8].

(*) Remise le 11 février 1980, acceptée le 18 février 1980.

[1] L.-R. LE COUSTUMER, J.-P. BONNELLE et J.-P. BEAUFILS, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 756.
[2] L.-R. LE COUSTUMER, J.-P. BONNELLE, J. LORIERS et F. CLERC, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 49.
[3] P. LEHUEDE et M. DAIRE, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1783.
[4] J. J. JANECEK et G. P. WIRTZ, *J. Amer. Cer. Soc.*, 61, 1978, p. 242.
[5] T. NAKUMURA, G. PETZOW et L. J. GAUCKLER, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 649.
[6] Y. BARBAUX, L.-R. LE COUSTUMER, A. CARETTE et J.-P. BONNELLE, *J. Chem. Research*, (S), 1979, p. 218.
[7] G. DEMAZEAU, P. COURBIN, G. LE FLEM, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, J.-L. SOUBEYROUX, I. G. MAIN et G. A. ROBINS, *Nouv. J. Chim.*, 3, 1979, p. 171.
[8] G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 9, 1974, p. 202.

L.-R. L. C., Y. B. et J.-P. B. :
Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, associé à l'E.N.S.C.L.,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
E.R.A. C.N.R.S. n° 458,
59655 *Villeneuve d'Ascq Cedex;*

J. L. et F. C. :
Laboratoire de Physicochimie des Matériaux par Techniques avancées,
E.R.A. C.N.R.S. n° 211, 1, *place Aristide-Briand,* 92190 *Meudon Bellevue.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la fixation du fer ferrique sur un copolymère d'ester carboxylique.* Note (*) de **Gérard Bulvestre, Michel Gouet, Bernard Auclair** et **Michel Guillou**, présentée par Georges Champetier †.

La pénétration du fer ferrique dans un polymère à groupes ester carboxylique est rapide en milieu éthanol chlorhydrique; elle a lieu selon un mécanisme de partage qui ne correspond pas aux phénomènes classiques d'échanges d'ions.

The fixation of the ferric ion on a nonionic acrylic ester polymer is fast in ethanol hydrochloric media. The distribution process does not involve a classical ion-exchange mechanism.

INTRODUCTION. — L'aptitude de certains polymères dotés de groupes fonctionnels oxygénés, non ionisables, à fixer des cations métalliques est connue depuis plusieurs années ([1]-[7]).

Cependant les études précitées n'ont été réalisées qu'à des fins d'applications industrielles. Elles n'ont guère permis une connaissance exacte des mécanismes de distribution. Ainsi Bowen [7] qui a mis en évidence la fixation du fer (III) et de l'or (III) sur des mousses de

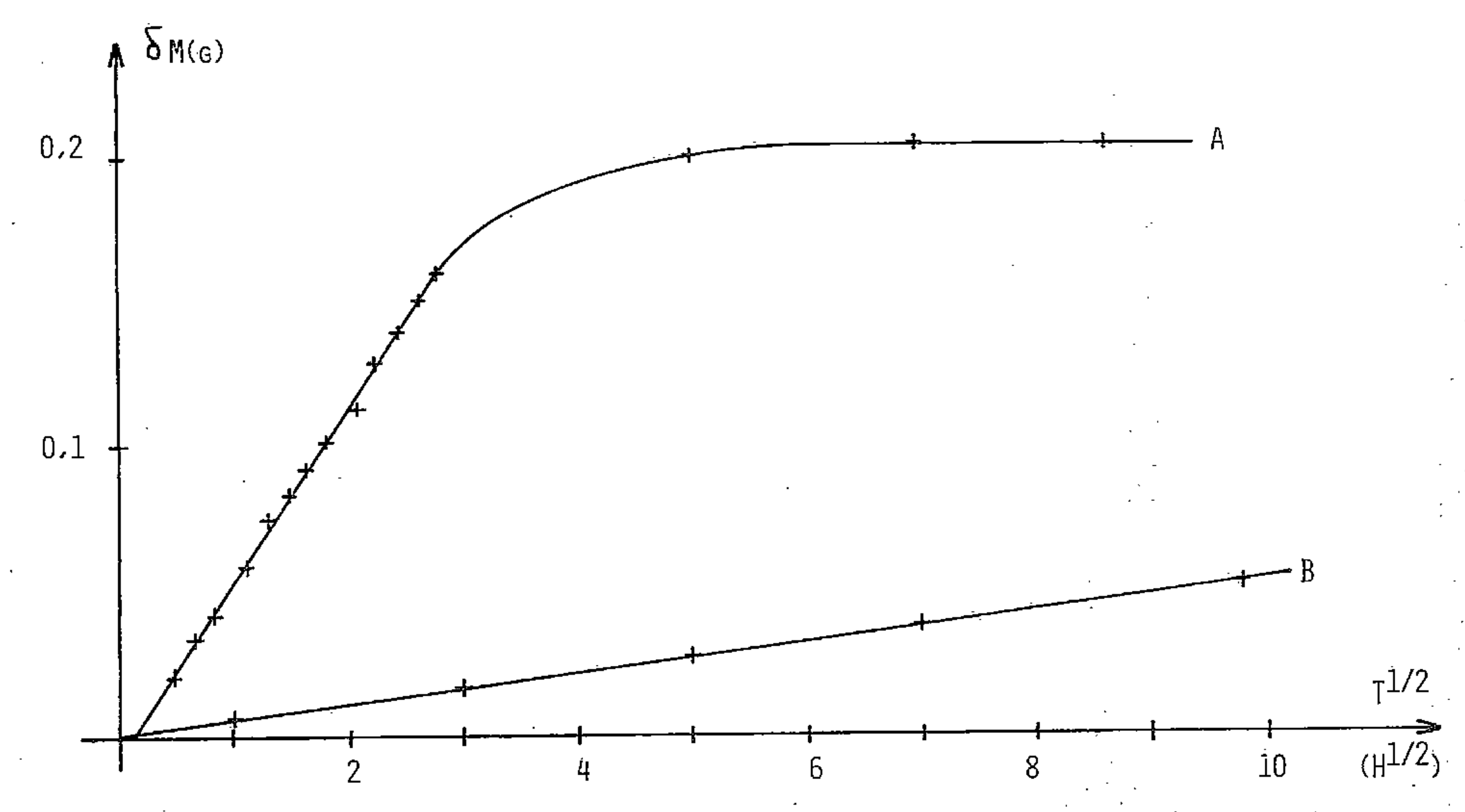


Fig. 1. — Gonflement massique en fonction de la racine carrée du temps du polymère « Hycar »; température 25°C, masse échantillon 0,362 g. A, milieu HCl 6 M-EtOH 50 % en volume-Fe^{III} 4,28.10^{-2} M. B, milieu HCl 6 M-EtOH 50 % en volume.

polyuréthanne en milieu chlorhydrique, estime qu'elle n'est pas due à une adsorption. Il émet par contre l'hypothèse d'une transformation du polymère en échangeur d'ions par protonation. Mais pour expliquer la fixation très spécifique de quelques cations, Bowen suggère qu'un second processus se superpose à l'échange d'ions.

L'objectif de notre travail est de confirmer que la fixation du fer (III) sur un polymère oxygéné est due à un partage et de déterminer s'il y a effectivement échange d'ions.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Le matériau utilisé est un copolymère statistique commercial (Hycar 4021, BF Goodrich) composé d'acrylate d'éthyle (95 % en poids) et d'éther vinyl-β chloroéthylique (5 % en poids). Il a été mis en œuvre sous forme de membranes non poreuses moulées sous presse à 160°C, simultanément à leur réticulation par 3 % de trimène base.

La fixation du fer ferrique a été étudiée par mesure de l'augmentation de masse du polymère et analyse de sa composition interne, lorsqu'il est placé au contact d'une solution du cation métallique ainsi que par dosage de l'élément dans celle-ci.

Le gonflement du polymère en milieu chlorhydrique aqueux est très lent. Aussi après avoir établi que le coefficient moyen de diffusion de l'éthanol absolu dans le polymère ($1,4.10^{-7}\,cm^2.s^{-2}$) est mille fois plus grand que celui de l'eau, avons nous préféré pour quelques études mettre en œuvre le polymère en milieu éthanol chlorhydrique.

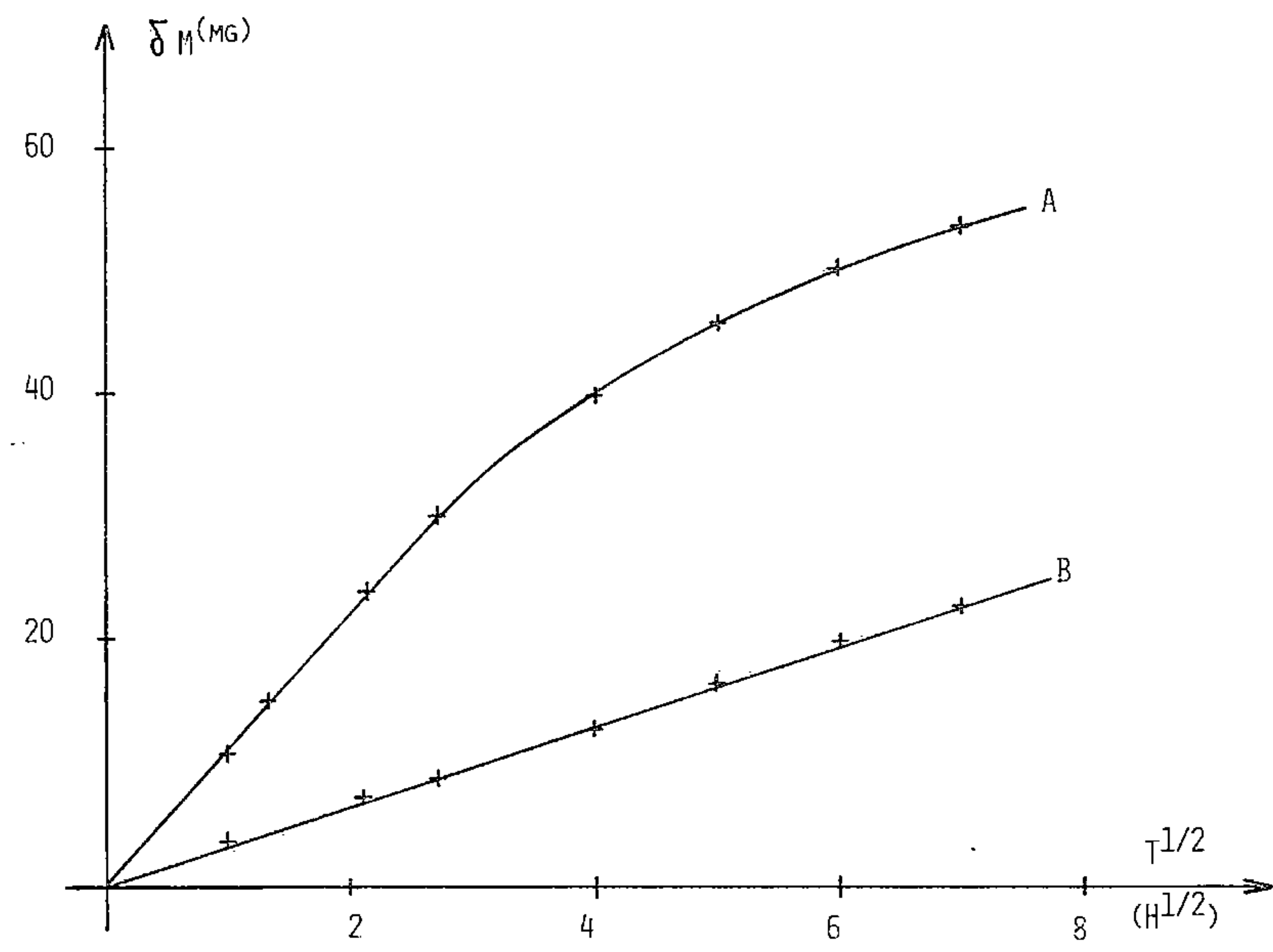


Fig. 2. — Gonflement massique, en fonction de la racine carrée du temps, du polymère « Hycar »; température 25°C. A, masse échantillon 0,241 g-milieu HCl 8,7 M-Fe^{III} 4.10^{-2} M. B, masse échantillon 0,205 g-milieu HCl 8,7 M.

ÉTUDE CINÉTIQUE. — Les vitesses initiales de gonflement et les mises en équilibre du polymère sont accrues en présence de fer (III), tant en milieu éthanol-chlorhydrique (*fig.* 1) qu'en milieu chlorhydrique (*fig.* 2).

Dans les deux cas nous avons démontré que toute espèce présente en solution pénètre dans le polymère lors du gonflement.

Les courbes 1 A et 2 A sont linéaires en leurs débuts. Nous en avons déduit, selon les études théoriques de Crank [8], que le gonflement du polymère n'est caractérisé que par une seule vitesse, commune à toute espèce. En conséquence leur ensemble a un comportement de composé défini. Par ailleurs la fixation du fer (III) n'est pas subordonnée à la présence préliminaire d'un ou plusieurs solutés dans le solide.

Le coefficient de diffusion moyen de gonflement en milieu éthanol chlorhydrique non ferrique a la valeur $3,3.10^{-11}\,cm^2.s^{-1}$. En présence de fer il est fonction de sa concentration (*fig.* 3) mais beaucoup plus élevé. Dans ces conditions la vitesse de gonflement total résulte d'une pénétration aisée du fer (III) dans le polymère. Les phénomènes sont identiques en l'absence d'éthanol.

A l'équilibre de gonflement et en milieu ferrique, les augmentations de masses du solide sont proportionnelles aux masses de polymère sec. Le matériau en équilibre est donc toujours homogène en composition et la fixation de l'ion métallique n'est jamais régie par un phénomène de surface.

Ces résultats permettent de conclure définitivement à l'existence d'un partage du fer (III) entre polymère et solution.

STRUCTURE CHIMIQUE DU POLYMÈRE. — Selon Pautrat [9], alors que le copolymère « Hycar 4021 » doit se dégrader aisément en milieu basique, il ne semble pas que ce phénomène soit à craindre en milieu acide, même concentré.

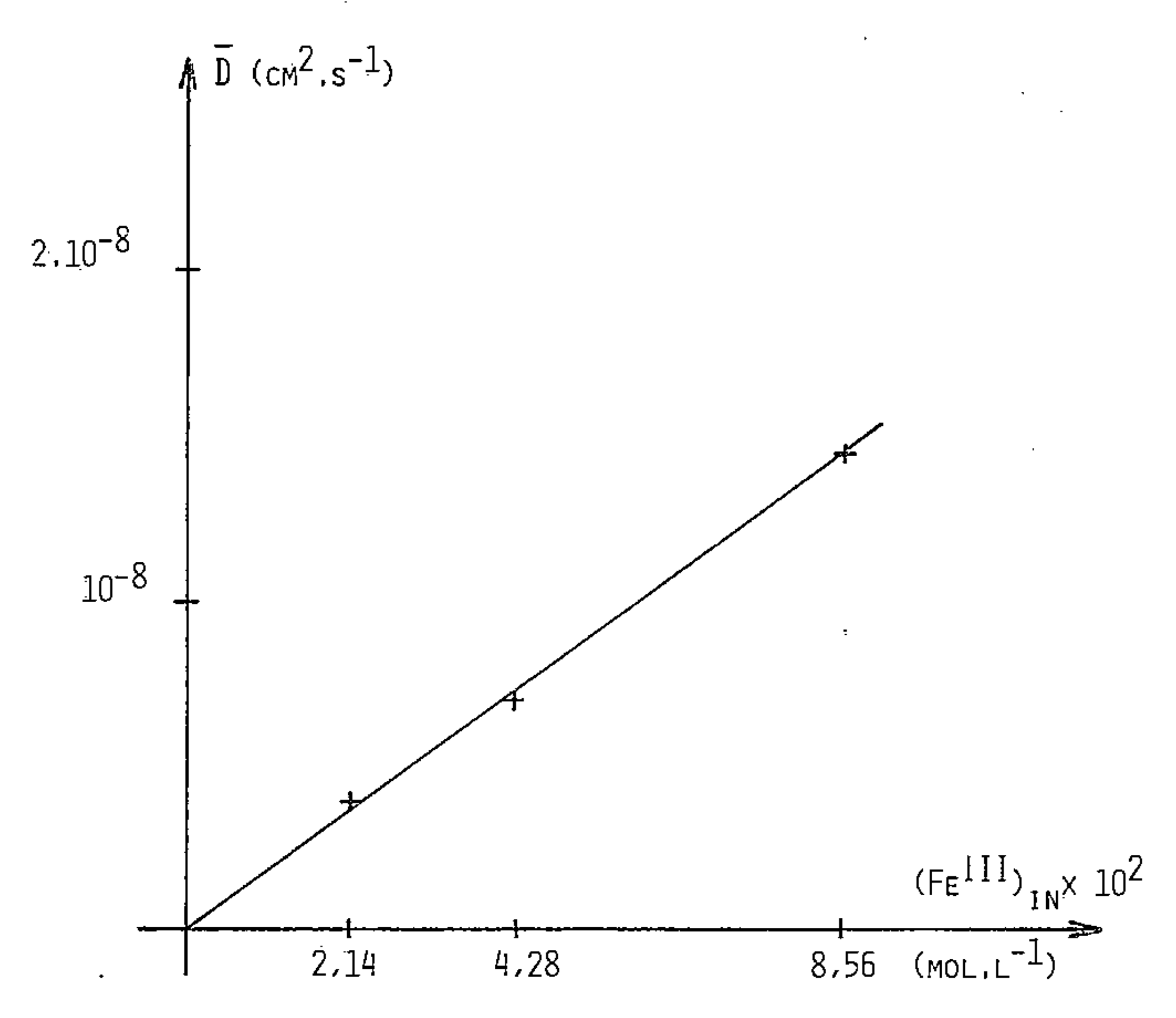


Fig. 3. — Coefficient de diffusion moyen de la totalité des espèces en fonction de la concentration initiale de fer (III) lors du gonflement du polymère « Hycar » en milieu HCl 6 M-EtOH 50 % en volume; température 25°C.

Bloch [3] a par ailleurs conclu à l'absence d'hydrolyse du polyacrylate d'éthyle en milieu chlorhydrique concentré. Ce résultat est confirmé par l'examen de nos spectres infrarouges du polymère où n'existe aucune bande d'absorption des fonctions acide carboxylique ou ions carboxylate. La fixation du fer (III) ne résulte donc pas d'un processus d'échange de cations.

D'autre part le polymère pourrait se comporter en échangeur d'anions, base faible, après protonation. En ce cas il aurait une forte affinité pour l'acide chlorhydrique. Or si l'on admet une protonation des fonctions carbonyle, la quantité interne de protons mesurée après 24 h de gonflement en milieu éthanol chlorhydrique est telle que seuls 6 % des groupes ester seraient protonés. Ce résultat démontre une basicité insuffisante pour justifier la formation d'oxoniums stables. Il est de plus incompatible avec la quantité de fer fixée en milieu ferrique.

Enfin il est impossible de déceler un échange d'anions chlorure-perchlorate après gonflement du polymère en milieu éthanol chlorhydrique.

CONCLUSION. — Le copolymère « Hycar 4021 », doté de fonctions ester carboxylique, a la propriété de fixer des ions ferriques en milieu chlorhydrique ou éthanol chlorhydrique, selon un mécanisme de partage qui ne relève pas de l'échange d'ions classique.

(*) Remise le 15 octobre 1979, acceptée après révision le 18 février 1980.

[1] R. Bloch, O. Kedem et D. Vofsi, *Nature*, 199, 1963, p. 802.
[2] R. Bloch, A. Katchalski, O. Kedem et D. Vofsi, Brevet britannique 1,049,041, 1966.
[3] R. Bloch, O. Kedem et D. Vofsi, *Solvent Extraction Chemistry*, p. 605, North Holland, Amsterdam, 1967.
[4] J. S. Fritz et W. J. Millen, *Talanta*, 18, 1971, p. 323.
[5] J. S. Fritz et L. Goodkin, *Anal. Chem.*, 46, 1974, p. 959.
[6] H. J. M. Bowen, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, p. 1082.
[7] H. J. M. Bowen, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 7, 1971, p. 71.
[8] Crank-Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, Londres, 1968.
[9] R. Pautrat, communication personnelle, Institut de Recherche et d'Application des Polymères, route de Laval, 72000 Le Mans.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des Matériaux,
Université-Paris-Val-de-Marne, 94010 *Créteil Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Détermination de l'enthalpie standard de décomposition des disulfates alcalins à partir de leurs enthalpies standard de mise en solution.* Note (*) de **Serge Noël** et **Pierre Devrainne**, présentée par Georges Champetier †.

L'enthalpie de décomposition des disulfates alcalins est déterminée à partir des enthalpies de formation des composés intervenant dans la réaction de décomposition. Les auteurs proposent une interprétation des variations de cette valeur avec le cation et une valeur de la constante caractéristique de l'anion disulfate (relation de Le Van).

The alkaline disulphates decomposition heat is obtained from the formation heats of the compounds involved in the decomposition reaction. The variations observed in the values obtained are due to the alkaline cations themselves and the authors give a value of the characteristic constant of the disulphate anion.

INTRODUCTION. — La décomposition thermique des disulfates alcalins s'effectue suivant la réaction

(I) $$M_2S_2O_7 \rightarrow M_2SO_4+SO_3 \quad [1].$$

Des valeurs ont été proposées pour la variation d'enthalpie de la réaction de décomposition du disulfate de sodium ([2], [3]). La connaissance des enthalpies standard de formation des disulfates alcalins [4] permet de vérifier cette valeur pour le sel de sodium et de la déterminer pour les autres disulfates.

DÉTERMINATION DE L'ENTHALPIE STANDARD DE DÉCOMPOSITION DES DISULFATES ALCALINS. — Les enthalpies standard de formation des composés $M_2S_2O_7(s)$ et $M_2SO_4(s)$ sont reportées dans le tableau I, deux premières colonnes, celle de $SO_3(g)$ vaut $-395\,kJ.mole^{-1}$ [5]; les enthalpies standard de décomposition qui en sont déduites se trouvent dans le tableau I, colonne 4. L'enthalpie standard de décomposition du disulfate d'ammonium est une valeur correspondant à une réaction fictive, car la thermolyse de ce sel entraîne sa destruction.

TABLEAU I

Cations	ΔH^0 (kJ.mole^{-1})		
	$\Delta_f H^0_{M_2S_2O_7(s)}$ [4]	$\Delta_f H^0_{M_2SO_4(s)}$ [5]	$\Delta H^0_{réaction\,(I)}$
Li^+	−1 957	−1 434	127
Na^+	−1 929	−1 384	148
K^+	−2 016	−1 433	186
Cs^+	−1 982	−1 419	167
NH_4^+	−1 688	−1 400	106

Les différences observées pour les enthalpies standard de décomposition des disulfates suivant le cation peuvent être reliées aux différences d'énergie réticulaire des solides intervenant dans les réactions de décomposition.

En effet, il est possible de passer de l'état initial $M_2S_2O_7(s)$ à l'état final $M_2SO_4(s)$, soit par perte de $SO_3(g)$ suivant la réaction (I), soit par la série de réactions

(II) $$M_2S_2O_7(s) \rightarrow 2\,M^+(g)+S_2O_7^{2-}(g), \qquad -\Delta H^0_{rét}\,M_2S_2O_7(s),$$

(III) $$(2\,M^+)+S_2O_7^{2-}(g) \rightarrow (2\,M^+)+SO_3(g)+SO_4^{2-}(g), \qquad \Delta H_{III},$$

(IV) $$(SO_3(g))+2\,M^+(g)+SO_4^{2-}(g) \rightarrow (SO_3(g))+M_2SO_4(s), \qquad \Delta H^0_{rét}\,M_2SO_4(s).$$

Ainsi

(R) $$\Delta H^0_{déc}\, M_2S_2O_7 = -\Delta H_{rét}\, M_2S_2O_7\,(s) + \Delta H_{III} + \Delta H_{rét}\, M_2SO_4\,(s).$$

ΔH_{III} correspondant à une réaction où n'intervient pas le cation doit être constant quelle que soit la nature de celui-ci. Donc, la variation selon la nature du cation de l'enthalpie standard de décomposition des disulfates alcalins est en relation avec la différence entre les énergies réticulaires des sulfates d'une part et celles des disulfates d'autre part; ces énergies réticulaires sont fonction du système cristallin et des paramètres de la maille, valeurs parfaitement déterminées pour les sulfates alcalins, mais pas pour les disulfates où la seule référence concerne le sel de potassium [6].

Il est cependant possible d'obtenir une valeur approchée de l'énergie réticulaire des différents disulfates en utilisant la formule de Kapustinskii [7] soit

$$U = 287,2\, \Sigma n \frac{Z_1 Z_2}{r_c + r_A}\left(1 - \frac{0,345}{r_c + r_A}\right).$$

Nous allons d'abord déterminer le « rayon thermochimique » de l'ion disulfate par la méthode de l'essai-erreur [8] en utilisant pour le rayon du cation les valeurs données par [9]; nous obtenons 3,2 Å pour le rayon de l'ion disulfate; évidemment, ce résultat n'est qu'approché, car il est difficile d'inscrire l'ion disulfate dans une sphère, comme on pourrait le faire pour l'ion sulfate par exemple.

En utilisant cette valeur de 3,2 Å pour r_A dans la formule de Kapustinskii, nous aboutissons aux énergies réticulaires U des différents disulfates (tableau II; 1re colonne).

Connaissant les enthalpies de formation des cations alcalins gazeux [10], nous pouvons déterminer l'enthalpie de formation de l'ion $S_2O_7^{2-}$ gazeux, soit (tableau II, 4e colonne).

TABLEAU II

	kJ.mole⁻¹			
	U	$\Delta_f H^0_{M^+(g)}$	$\Delta_f H^0_{M_2S_2O_7(s)}$	$\Delta_f H^0_{S_2O_7^{2-}(g)}$
$Li_2S_2O_7$	−1 798	+686,3	−1 957	−1 531,6
$Na_2S_2O_7$	−1 624,7	+608,5	−1 929	−1 521,3
$K_2S_2O_7$	−1 511,5	+513,7	−2 016	−1 531,9
$Cs_2S_2O_7$	−1 431,2	+451,8	−1 982	−1 454,4

Un calcul identique peut être mené pour les énergies réticulaires des sulfates alcalins; le rayon de l'ion sulfate donné par Kapustinskii est de 2,3 Å; nous obtenons les résultats suivants (tableau III).

TABLEAU III

	kJ.mole⁻¹			
	U	$\Delta_f H^0_{M^+(g)}$	$\Delta_f H^0_{M_2SO_4(s)}$	$\Delta_f H^0_{SO_4^{2-}(g)}$
Li_2SO_4	−2 309	+686,3	−1 434	−497
Na_2SO_4	−2 021	+608,5	−1 384	−582
K_2SO_4	−1 859	+513,7	−1 433	−601
Cs_2SO_4	−1 739	+451,8	−1 419	−598

Nous pouvons alors calculer l'enthalpie de la réaction (R); pour le disulfate de sodium, nous trouvons la valeur $-397\,\mathrm{kJ.mole^{-1}} + \Delta H_{III}$ et pour celui de potassium $-348\,\mathrm{kJ.mole^{-1}} + \Delta H_{III}$.

Nous observons, tout au moins pour ces deux cations, que l'enthalpie de décomposition calculée à partir des énergies réticulaires augmente quand on passe du disulfate de sodium au disulfate de potassium, ce qui correspond bien à la variation trouvée à partir des enthalpies de formation des disulfates.

Par la même occasion, nous vérifions que l'enthalpie de la réaction ΔH_{III} est constante aux erreurs systématiques de calcul près.

Vérification de l'hypothèse de Le Van. Constante caractéristique de l'anion $S_2O_7^{2-}$. — Dans [11] nous avions estimé l'enthalpie de formation du disulfate de lithium solide à partir de celle du disulfate de sodium en utilisant l'hypothèse de Le Van [12] (attribution d'une valeur constante à la contribution de chaque ion à l'enthalpie de formation des sels solides).

Dans un premier temps, en utilisant les valeurs fournies par Le Van pour les différents cations alcalins, nous avons recalculé la contribution de l'ion SO_4^{2-}; les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau II, 2e colonne.

TABLEAU IV

Cations	C (kJ)	ASO_4^{2-} (kJ)	$AS_2O_7^{2-}$ (kJ)
Li^+	−451	−602	−982
Na^+	−447	−560	−961
K^+	−447	−610	−1 049
Cs^+	−443	−604	−1 024
NH_4^+	–	–	−965,5

On trouve une bonne concordance de la contribution de l'ion SO_4^{2-} dans les sulfates de lithium, potassium, césium; par contre dans le cas du sulfate de sodium, la valeur obtenue diffère des précédentes de 45 kJ environ. La même méthode appliquée aux disulfates alcalins en utilisant nos déterminations des $\Delta_f H^0$ conduit aux valeurs portées 3e colonne dans le tableau IV. On observe cette fois une plus grande dispersion des résultats; néanmoins, Le Van [12] signale que l'évaluation de $\Delta_f H^0$ se fait à ± 10 kcal. Il est donc possible de proposer une valeur approchée de la constante caractéristique de l'anion disulfate, soit $A = -1\,003 \pm 42$ kJ.

Nous sommes en mesure d'avancer une explication pour interpréter la dispersion des résultats concernant cet anion.

Il est possible d'estimer la variation d'enthalpie standard de la réaction (I) à l'aide de l'hypothèse de Le Van; nous avons

$$\Delta_f^0 H\, M_2SO_4 = ASO_4^{2-} + 2\,C_{M^+} + (2 \times 2)^2 + 1^2,$$

$$\Delta_f^0 H\, M_2S_2O_7 = AS_2O_7^{2-} + 2\,C_{M^+} + (2 \times 2)^2 + 1^2,$$

ainsi

$$\Delta H^0_{\text{déc}}\, M_2S_2O_7 = ASO_4^{2-} - AS_2O_7^{2-} + \Delta_f H^0\, SO_3\,(g),$$

ce qui montre, qu'avec cette hypothèse, $\Delta H^0_{\text{déc}}\, M_2S_2O_7$ est constante quel que soit le cation entrant dans la constitution du disulfate.

Comparons ce ΔH^0 estimé au ΔH^0 calculé à l'aide de la relation R nous avons

$$ASO_4^{2-} - AS_2O_7^{2-} + \Delta_f H^0 SO_3(g)/\Delta H_{III} + \Delta H_{rét} M_2SO_4 - \Delta H_{rét} M_2S_2O_7,$$

les termes $\Delta_f H^0 SO_3(g)$ et ΔH_{III} étant constants quel que soit le cation, il ressort que les écarts expérimentaux, observés pour différents cations, pour ASO_4^{2-} d'une part et $AS_2O_7^{2-}$ d'autre part, sont le reflet des différences entre les énergies réticulaires des différents sels.

(*) Remise le 7 janvier 1980, acceptée le 18 février 1980.

[1] P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 1966.

[2] T. OKUNO, *Mém. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 7, 1933-1935, p. 315.

[3] F. ISHIKAWA, K. MASUDA et H. HAGISAWA, *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, 23, 1934-1935, p. 1479.

[4] P. DEVRAINNE et S. NOEL (à paraître).

[5] D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, V. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BAILEY et R. H. SCHUMAN, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Nat. Bur. Std. U.S. Techn. Note, 270, 3, 1968.

[6] H. LYNTON et M. R. TRUTER, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 5112.

[7] A. F. KAPUSTINSKII, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 283.

[8] M. M. BOREL, Communication personnelle.

[9] H. D. B. JENKINS et K. F. PRATT, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, 356, 1977, p. 115.

[10] JANAF, *Thermodynamical Tables*, N.S.R.O.S., N.B.S., 37, 2ᵉ éd. Washington, 1971.

[11] P. DEVRAINNE et S. NOEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 111.

[12] M. LE VAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 579.

S. N. : *Laboratoire de Chimie minérale I*,
P. D. : *Laboratoire de Chimie minérale II*,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq*.

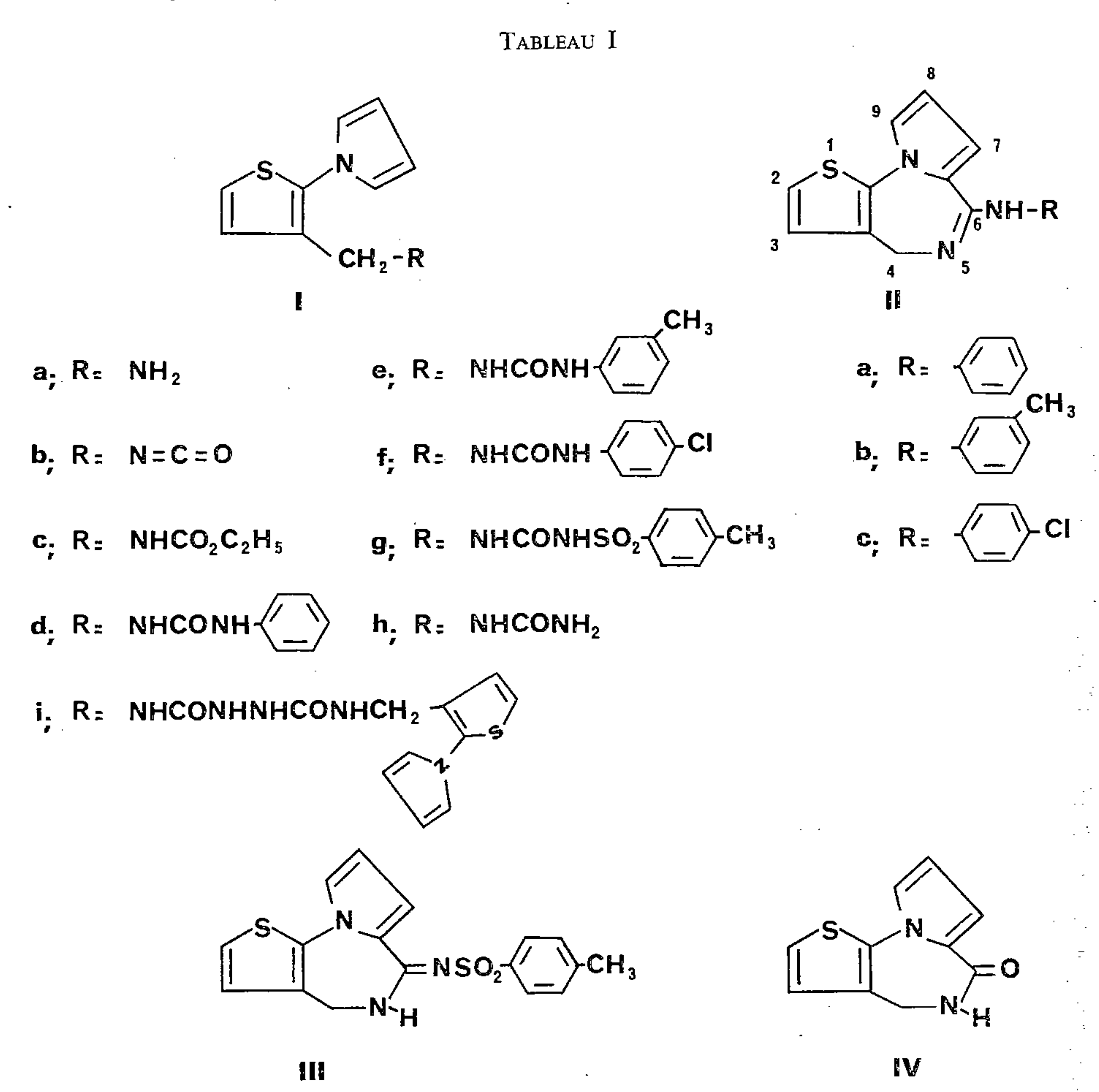
CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Synthèse de* 4 *H-amino*-6 *pyrrolo* [1.2-*a*] *thiéno* [3.2-*f*] *diazépines*-1,4. Note (*) de **Sylvain Rault, Michel Cugnon de Sévricourt, Hussein El Khashef** et **Max Robba**, présentée par Georges Champetier †.

L'isocyanate de (pyrrolyl-1)-2 thiényl-3 méthyle se prête à une réaction de cyclisation intramoléculaire qui conduit à la 4 H-dihydro-5.6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4 one-6. Il permet également d'accéder aux 4 H-pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépines-1.4 substituées en position 6 par des groupements aminés.

4 *H*-5,6-*dihydro pyrrolo* [1,2-*a*] *thieno* [3,2-*f*] *diazepines*-1,4-6-*one and* 4 *H*-6-*anilino pyrrolo* [1,2-*a*] *thieno* [3,2-*f*] *diazepines*-1,4 *were cyclised starting from* 2-(1-*pyrrolyl*)-3-*thienyl methyl isocyanate.*

La synthèse et l'étude physico-chimique d'hétérocycles thiophéniques originaux dérivés des pyrrolothiénodiazépines-1.4 qui ont fait l'objet de publications préliminaires ([1] à [6]) concernant les 4 H-pyrrolo [1,2-*a*] thiéno [3,2-*f*] diazépines1.4 et les 4 H-dihydro-5.6 pyrrolo [1,2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépines-1.4-ones-4 ont été entreprises dans le cadre d'une étude générale de structures à visée antinéoplasique en raison de leur analogie structurale avec l'anthramycine [7].

TABLEAU I



La condensation du phosgène avec la (pyrrolyl-l)-2 thiényl-3 méthylamine I *a* ne conduit pas à un dérivé de cyclisation mais produit l'isocyanate de (pyrrolyl-l)-2 thiényl-3 méthyle I *b*. La réaction de ce dernier avec des arylamines dans le benzène conduit aux urées N, N'-disubstituées correspondantes I *d-f*. Avec l'ammoniac la réaction aboutit à la (pyrrolyl-1)-2 thiényl-3 méthylurée I *h* tandis qu'avec l'hydrazine on observe une dimérisation en N, N'-dicarbamyl hydrazine I *i*, dont la structure est confirmée par l'étude du spectre de RMN et du spectre de masse qui présente un pic moléculaire à *m/e* 440.

Les urées I *d-f* se prêtent à des réactions de cyclisation intramoléculaire au moyen de l'oxychlorure de phosphore et permettent d'accéder aux 4 H-anilino-6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépines-1.4 II *a-c*.

TABLEAU II

N°	F ou É (°C)	Spectre infrarouge (cm^{-1})	Spectre de RMN (10^{-6}) H 4	H 5	H 2'5'	H 3'4'	CH_2	NH	Autres protons
I *b*	$É_4$ 200	ν NCO : 2 260	7,11	7,43	6,95	6,23	4,40		
I *c*	$É_{0,1}$ 220	ν C=O : 1 690	6,98	7,33	7,03	6,25	4,03 (d)	7,6 (t)	CH_2 : 4,0 ; CH_3 : 1,13
I *d*	F 170	ν C=O : 1 625	7,1	7,3	7,1	6,31	4,21 (d)	6,6 (t) ; 8,53 (s)	C_6H_5 : 7,1 et 7,3
I *e*	F 172	ν C=O : 1 625	7,1	7,3	7,1	6,30	4,18 (d)	6,7 (t) ; 8,41 (s)	C_6H_4 : 7,3 et 6,7 ; CH_3 : 2,25
I *f*	F 208	ν C=O : 1 620	7,1	7,5	7,1	6,31	4,20 (d)	6,7 (t) ; 8,70 (s)	C_6H_4 : 7,5
I *g*	F 158	ν C=O : 1 640	6,83	7,31	6,98	6,25	4,05 (d)	6,9 (t) ; 10,7 (s)	C_6H_4 : 7,83 et 7,38
I *h*	F 139	ν C=O : 1 640	6,95	7,32	6,95	6,23	4,01 (d)	6,4 (t)	NH_2 : 2,50
I *i*	F 191	ν C=O : 1 655	7,03	7,32	7,03	6,25	4,10 (d)	6,81 (t) ; 7,73 (s)	

N°	F ou É (°C)	Spectre infrarouge (cm^{-1})	H 2	H 3	H 7	H 8	H 9	CH_2−4	NH	Autres protons
II *a*	F 52	ν C=N : 1 620	7,1	7,1	7,1	6,43	7,1	4,28 (s)	8,1 (s)	C_6H_5 : 7,65 et 7,1
II *b*	F 94	ν C=N : 1 620	7,28	7,03	6,88	6,41	7,38	4,25 (s)	8,1 (s)	C_6H_4 : 7,38 et 6,9
II *c*	F 140	ν C=N : 1 620	7,26	7,03	6,90	6,45	7,36	4,26 (s)	8,4 (s)	C_6H_4 : 7,70 et 7,06
III	F 135	ν C=N : 1 580	7,30	7,01	7,05	6,45	7,48	4,33 (d)	9,03 (t)	C_6H_4 : 7,86 et 7,40
IV	F 260	ν C=O : 1 630	7,23	6,93	6,90	6,31	7,58	4,08 (d)	8,13 (t)	

La sulfonylurée I *g* obtenue par action du *p*-toluène sulfonamide sur l'isocyanate I *b* représente un cas particulier et conduit dans les mêmes conditions à la 4 H-dihydro-5.6 tosylimino-6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4 III. La structure de cette diazépine est établie par l'analyse du spectre de RMN qui révèle l'existence d'un couplage entre les groupements CH_2-4 et NH-5 (J CH_2/NH = 4,9 Hz). L'intervention de la forme tautomère tosylisouréide (−CH_2NHC (OH) = N-SO_2-AR) peut être mise en cause dans la formation de la tosylimine III.

L'isocyanate de (pyrrolyl-l)-2 thiényl-3 méthyle I *b* autorise par ailleurs l'accès par une voie originale à la pyrrolothiénodiazépine-1,4 one-6 IV. Il est possible de procéder soit par chauffage de I *b* à 250°, soit par l'intermédiaire de l'ester carbamique I *c* résultant de la condensation du chloroformiate d'éthyle sur la thénylamine I *a* après mise en œuvre d'une réaction de Friedel et Crafts dans l'*o*-dichlorobenzène en présence de chlorure de zinc [8].

Les résultats analytiques sont en accord avec les pourcentages théoriques et les détails expérimentaux seront publiés ultérieurement. Les spectres infrarouges ont été effectués dans le nujol et les spectres de RMN dans le DMSO-*d* 6.

(*) Remise le 21 janvier 1980, acceptée le 25 février 1980.

[1] S. Rault, M. Cugnon de Sevricourt et M. Robba, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 533.
[2] S. Rault, M. Cugnon de Sevricourt et M. Robba, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 381.
[3] S. Rault, M. Cugnon de Sevricourt et M. Robba, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 117.
[4] S. Rault, M. Cugnon de Sevricourt, Nguyen-Huy-Dung et M. Robba, *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 643.
[5] Nguyen-Huy-Dung, S. Rault et M. Robba, *Acta Cryst.*, 1979, B 35, p. 1290.
[6] S. Rault, M. Cugnon de Sevricourt et M. Robba, *Heterocycles*, 12, 1979, p. 1009.
[7] W. Leimgruber, A. D. Batcho et F. Schenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 533.
[8] G. de Martino, M. Scalzo, S. Massa, R. Giullano et M. Artico, *Il Farmaco Ed. Sc.*, 27, 1972, p. 980.

S. R., M. C. de S. et M. R. : *Laboratoire de Pharmacie chimique, U.E.R. des Sciences pharmaceutiques, 1, rue Vaubénard,* 14032 *Caen Cedex;*
H. El K. : *Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Université d'Assiut, Assiut, Égypte.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Liaison hydrogène inter et intramoléculaire en milieu superacide. Mesures de temps de relaxation spin-réseau par résonance magnétique nucléaire du carbone-*13 *sur la bromo-*2 *cyclohexanone protonée.* Note (*) de **Roland Jost** et **Jean Sommer,** transmise par Henri Kagan.

Les temps de relaxation spin-réseau (T_1) ont été mesurés sur les carbones de la bromo-2 cyclohexanone, protonée en milieu superacide, en vue d'étudier et de différencier les interactions inter et intramoléculaires, grâce à la coexistence dans ce milieu de deux stéréoisomères en équilibre, l'un d'eux présentant une liaison hydrogène intramoléculaire. Les résultats obtenus (dans un large domaine d'acidité et de température) montrent au contraire que l'effet des liaisons hydrogène (inter ou intramoléculaire) sur les valeurs de T_1 des deux stéréoisomères est très faible parce que nivelé par l'effet prédominant de type électrostatique entre le cation et l'anion conjugué du superacide.

*The Carbon-*13 *spin-lattice relaxation times* (T_1) *have been measured for* 2-*bromocyclohexanone, protonated in superacid media, in order to study and differentiate the inter and intramolecular interactions. Two stereoisomers are observed in this media, one of which presenting an intramolecular hydrogen bond. The experimental results (obtained from a wide range of temperature and acidity) show however that the* T_1 *dependance on inter or intramolecular hydrogen bonds is almost negligible in these systems, due to a much larger electrostatic type interaction between the cation and the superacid counterion.*

De nombreuses études utilisant des techniques très variées ont été consacrées à la liaison hydrogène, principalement à cause de son importance dans de nombreux systèmes biologiques. La compétition entre les liaisons inter et intramoléculaire a fait l'objet de diverses études utilisant la spectroscopie infrarouge [1]. Le but de notre travail était d'étudier la liaison hydrogène dans un solvant fortement polaire dans lequel la liaison intramoléculaire pouvait être concurrencée par une liaison entre le soluté et le solvant. La mesure des temps de relaxation spin-réseau (T_1) à l'aide de la résonance magnétique nucléaire du carbone-13 est une méthode généralement reconnue comme efficace pour l'étude des associations moléculaires.

La protonation des composés carbonylés en milieu superacide donne une espèce stable qui peut être observée dans les conditions d'échange lent par RMN à basse température [3] :

$$R-C(=O)-R' \xrightarrow[SO_2ClF \quad -60^\circ C]{HFSO_3 - SbF_5} R-C(=O^+-H)-R' + R-C(=O^+-H)-R'$$

Le caractère de double liaison de la liaison C = O donne la possibilité d'existence à deux stéréoisomères dont le rapport dépend principalement de l'encombrement stérique relatif des groupes R et R'. Cependant dans le cas de composés carbonylés α-halogénés, la formation d'une liaison hydrogène entre le proton sur l'oxygène et l'halogène peut affecter de façon importante la composition à l'équilibre [4]:

$$X\cdots H-O^+=C(CH_3)-CH_2-X \rightleftharpoons X-CH_2-C(=O^+-H)-CH_3$$

La comparaison de résultats expérimentaux sur la stabilité relative des stéréoisomères en milieu superacide avec les valeurs obtenues récemment par la méthode *ab initio* [4] suggère que la liaison hydrogène intramoléculaire est en compétition avec des liaisons hydrogène

intermoléculaires entre (i) le proton sur l'oxygène et le contre-ion du superacide, (ii) l'halogène en position α et l'acide en excès

$$\text{H}\cdots\overset{+}{\text{O}}{=}\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X} \quad \overset{-}{\text{A}}\,\overset{+}{\text{H}} \rightleftharpoons \overset{-}{\text{A}}\,\overset{+}{\text{H}}\cdots\text{X}\text{H}_2\text{C}\text{C}(\text{CH}_3){=}\overset{+}{\text{O}}\text{–H}\cdots\overset{-}{\text{A}}\,\overset{+}{\text{H}}$$

Pour tenter de résoudre le problème de la solvatation du cation en milieu superacide, nous avons entrepris cette étude par RMN ^{13}C des temps de relaxation de composés carbonylés α-halogénés. Le modèle le plus simple permettant de limiter les contributions à la relaxation aux seules interactions dipole-dipole nous a semblé être la bromo-2 cyclohexanone protonée qui présente l'intérêt d'exister sous la forme de deux stéréoisomères A et B de populations voisines ($A/B \simeq 1,5$), le brome étant en position équatoriale dans les deux isomères [5] :

A ⇌ B

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ^{13}C. — Les déplacements chimiques en RMN ^{13}C sont en accord avec l'hypothèse d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans le composé A [1].

Temps de relaxation spin-réseau. — Les temps de relaxation spin-réseau des carbones C-2 à C-6 des formes *cis* et *trans* ont été mesurés par la méthode d'inversion-récupération, en utilisant la séquence $(D\text{-}180°\text{-}\tau\text{-}90°)_n$, le temps d'attente D étant supérieur à $5\,T_1$.

TABLEAU I

Déplacements chimiques en RMN ^{13}C par rapport au TMS externe des deux stéréoisomères de la bromo-2 cyclohexanone protonée à −65°C

Forme	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
A................	245,0	55,3	41,0	26,1	32,4	44,0
B................	244,2	46,4	36,4	20,4	28,8	39,7

Différentes expériences ont été réalisées pour étudier l'effet de la température, de la concentration et de l'acidité du milieu sur les temps de relaxation. Pour étudier l'influence de l'acidité du milieu sur les temps de relaxation, nous nous sommes limités à deux milieux d'acidité très différente : acide I ($FSO_3H\text{-}SbF_5$; 1 : 1; $Ho \simeq -25$) et acide II ($FSO_3H\text{-}SbF_5$; 9 : 1; $Ho = -19$) [6].

L'examen des valeurs de T_1 rassemblées dans le tableau II fait apparaître les points suivants :

1° les T_1 de tous les carbones méthyléniques sont quasiment identiques. Ce résultat semble indiquer que le mouvement de réorientation moléculaire est essentiellement isotrope ce qui est en accord avec la littérature ([7], [8]);

2° le T_1 du carbone-2 (portant le brome) est nettement plus long, quel que soit le stéréoisomère, que le T_1 des carbones méthyléniques. Ce résultat montre que les effets de

TABLEAU II

Temps de relaxation spin-réseau (ms) *mesurés pour les formes* A *et* B *de la bromo-*2 *cyclohexanone protonée*

Température (°C)	Conc. ([a])	Acide ([b])	Forme	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
−63	0,3	I	A	244	143	141	139	132
			B	245	131	130	131	130
−32	0,3	I	A	651	409	397	372	388
			B	670	366	384	365	362
−25	0,3	I	A	793	501	511	479	477
			B	769	483	472	485	477
−64	0,2	I	A	210	142	134	126	119
			B	239	127	125	126	119
−64	0,3	II	A	88	59	53	55	53
			B	79	55	55	58	57

([a]) Mole de base par mole d'acide. ([b]) *Voir* texte.

relaxation scalaire et dipole-dipole ^{13}C-Br sont affaiblis par suite de l'allongement de la liaison C—Br lorsque le brome est employé dans une liaison hydrogène;

3° si nous comparons les stéréoisomères A et B dans l'optique de l'interaction solvant-soluté, il est clair que la forme B, dans laquelle le proton acide n'est pas chélaté, est plus disponible pour le type d'interaction décrit à la page précédente :

Si les interactions liaison hydrogène OH. . .$Sb_2F_{11}SO_3^-$ et protosolvatation du brome [4] étaient suffisamment importantes, la mobilité du stéréoïsomère B serait restreinte. Le temps de corrélation de B étant plus long, ceci devrait se traduire par des T_1 plus courts pour ce stéréoisomère. En réalité la comparaison des valeurs moyennes des T_1 des carbones méthyléniques pour les 2 stéréoisomères ne laisse apparaître qu'un effet très faible dans le sens prévu : les T_1 de B sont de 6 % inférieurs à ceux de A.

Étant donné que cet effet est faible, comparé à la limite d'erreur admise (10 %), il ne peut refléter qu'une tendance. Pour cette raison nous avons cherché à faire varier certains paramètres qui influencent les interactions moléculaires : température, concentration, acidité du milieu.

(*a*) *Variation de la température.* — L'élévation de la température se traduit par l'effet attendu : une augmentation des T_1, principalement à cause de la diminution de la relaxation dipole-dipole [9] et la diminution de la viscosité du milieu. Les résultats obtenus permettent néanmoins d'estimer l'énergie d'activation du processus de relaxation [10] qui est respectivement de 14,2 et 14,6 kJ.mol^{-1} pour ces formes A et B.

(*b*) *Variation de la concentration.* — Les possibilités de variation de ce paramètre sont assez limitées dans ce cas précis. En effet une augmentation de concentration notable joue sur l'acidité du milieu et augmente alors la vitesse d'échange du proton entre l'acide et la base [11].

D'autre part, la limite inférieure de concentration est imposée par des durées raisonnables d'accumulation pour l'obtention des spectres en RMN ^{13}C par Transformée de Fourier sur des molécules non enrichies isotopiquement. Pour ces raisons nous avons essayé uniquement les concentrations relatives base/acide 0,2 et 0,3. Dans cette limite l'effet observé est négligeable ce qui est prévisible sachant que les effets de dilution sur les T_1 sont généralement faibles [12].

(c) *Variations de l'acidité du milieu.* – L'utilisation de l'acide II (HSO_3F : SbF_5 9 : 1) dont l'acidité est environ 10^6 fois plus faible que celle de I ($Ho_{II} \simeq 19$, $Ho_I \simeq 25$), conduit :

– d'une part, à une nette diminution des T_1;

– d'autre part, à une variation de population pour les stéréoisomères (le stéréoïsomère chélaté étant favorisé).

(i) La diminution des T_1 lorsque l'on passe du milieu I au milieu II est *a priori* étonnante, car la viscosité du milieu I est plus élevée. Elle peut par contre s'expliquer à notre avis par l'interaction anion-cation de type électrostatique. On sait que le milieu I contient principalement les anions de type $Sb_2F_{11}SO_3^-$ beaucoup plus volumineux que les anions $SbF_6SO_3^-$ plus basiques qui dominent dans le milieu II [6]. Le cation (la cétone protonée) étant le même dans les deux milieux, l'interaction de type électrostatique anion-cation sera plus forte dans le milieu II ce qui peut conduire à un temps de corrélation plus long donc des T_1 plus courts pour le cation dans ce milieu. Cette variation ne dépend pas de la stéréochimie de l'espèce protonée et nous ne trouvons pas de différence notable entre les T_1 des formes B et A.

(ii) La variation de la population B/A est comparable à celle trouvée pour d'autres cétones α halogénées [11], l'isomère chélaté (A) est défavorisé lorsque l'on diminue l'acidité du milieu. En effet le rapport A/B passe de 60 : 40 (milieu I) à 45 : 55 (milieu II). Cette variation est attribuée au renforcement de la liaison hydrogène entre le proton $C=\overset{+}{O}H$ du stéréoisomère B et le contreion lorsque l'on remplace $Sb_2F_{11}SO_3^-$ par $SbF_6SO_3^-$. Bien que cette variation ne représente qu'une faible différence sur le plan énergétique ($\Delta H^{\circ}_{AB} \simeq 2$ kJ.mol^{-1}), elle rend compte de la compétition entre la liaison hydrogène intramoléculaire (forme A) et la liaison hydrogène intermoléculaire avec le milieu (forme B). Nous arrivons ainsi à la conclusion que la mesure des valeurs de T_1 sur les 2 stéréoisomères de l'α bromocyclohexanone protonée en milieu superacide ne permet pas de rendre compte de la compétition entre les liaisons hydrogène de type intra et intermoléculaire existant dans ces milieux. En réalité les effets des liaisons hydrogène sur les mouvements de réorientation sont probablement masqués par l'interaction de type électrostatique, anion-cation indifférente à la stéréochimie de l'espèce protonée.

(*) Remise le 21 janvier 1980, acceptée le 11 février 1980.

[1] M. D. Joesten et L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, M. D. Inc., New York, 1974.
[2] J. R. Lyerla et G. C. Levy, *Topics in ^{13}C NMR Spectroscopy*, 1, chap. 4, G. C. Levy, éd., 1974.
[3] G. A. Olah, D. H. O'Brien et M. Calin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1968, p. 3582.
[4] R. Jost, J. Sommer et G. Wipff, *Nouv. J. Chim.*, 2, 1978, p. 63 et références citées.
[5] R. Jantzen, *Thèse*, Paris, 1971.
[6] J. Sommer, P. Rimmelin et T. Drakenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 2671.
[7] R. A. Komoroski et G. C. Levy, *J. Phys. Chem.*, 80, 1976, p. 2410.
[8] V. G. Brezhnoi et N. M. Sergeev, *J. Struct. Chem., U.S.S.R.*, 17, 1976, p. 311.
[9] E. Breitmaier, K.-H. Spohn et S. Berger, *Angew. Chem.*, 87, 1975, p. 152.
[10] G. C. Levy et G. L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, chap. 9, Wiley Interscience, New York, 1972.
[11] J. Sommer, R. Jost, S. Schwartz et P. Rimmelin, *Nouv. J. Chim.*, 4, 1980, p.
[12] E. E. Tucker, T. R. Clem, J. I. Seeman et E. D. Becker, *J. Phys. Chem.*, 79, 1975, p. 1005.

Laboratoire de Physicochimie des Hydrocarbures, Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg-Cedex.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur la stabilisation d'une configuration électronique à spin fort pour le fer tétravalent au sein d'un réseau oxygéné.* Note (*) de **Gérard Demazeau, Michel Pouchard, Nathalie Chevreau, Jean-François Colombet, Michael Thomas, Francis Ménil** et **Paul Hagenmuller,** Correspondant de l'Académie.

La configuration à spin fort du fer + IV ($d^1_{xz}\, d^1_{yz}\, d^1_{xy}\, d^1_{z^2}\, d^0_{x^2-y^2}$) peut être stabilisée en site D_{4h} par une forte élongation de l'octaèdre FeO_6. La phase $Sr_{0,5}La_{1,5}Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ dont la structure et la composition favorisent particulièrement une élongation le long de l'axe O*z* illustre pour la première fois cette possibilité dans un réseau oxygéné.

The high spin configuration of iron (IV) ($d^1_{xz}\, d^1_{yz}\, d^1_{xy}\, d^1_{z^2}\, d^0_{x^2-y^2}$) can be stabilized in a D_{4h} site with a strong elongation. The $Sr_{0.5}La_{1.5}Li_{0.5}Fe_{0.5}O_4$, whose structure and composition favour particularly an elongation along the z axis, illustrates this possibility very well.

Peu d'oxydes renfermant le fer tétravalent en coordinence VI sont connus. La plupart ont une structure dérivée de la perovskite et comportent des lacunes d'oxygène : $CaFeO_3$ ([1], [2]), $SrFeO_3$ ([3]-[6]), $BaFeO_3$ ([7]-[10]), $Sr_3Fe_2O_7$ [11]. Les propriétés électriques et magnétiques de ces composés dans lesquels les atomes de fer sont voisins, permettent difficilement de caractériser sa configuration électronique, la forte covalence de la liaison Fe — O entraînant une certaine délocalisation électronique. Une étude récente de $SrFeO_3$ par diffraction neutronique a montré cependant que le fer tétravalent y était à l'état spin faible ($t^4_{2g}\, e^0_g$) [6].

Dans le cadre d'une étude générale sur les corrélations entre distorsion de l'octaèdre MX_6 et la configuration électronique qui en résulte pour l'atome de transition central, nous nous sommes proposé d'étudier le fer tétravalent isolé et en site D_{4h} [12].

Du fait de sa bidimensionnalité, la structure K_2NiF_4 est caractérisée par une distorsion D_{4h} de l'environnement octaédrique du nickel. Nous avons choisi de porter notre attention sur $Sr_{0,5}La_{1,5}Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$, la présence simultanée de lithium permettant d'isoler les uns des autres les atomes de fer.

Cette phase est obtenue après 1 h de calcination à 780°C du mélange des nitrates correspondants. La sublimation de Li_2O débutant à cette température, le mélange réactionnel comporte un excès de $LiNO_3$ de 20 % environ. Ce traitement thermique est suivi d'un recuit de 6 h à 750°C environ.

Le degré d'oxydation du fer, déterminé par oxydo-réduction, s'avère égal à 3,97 ± 0,03.

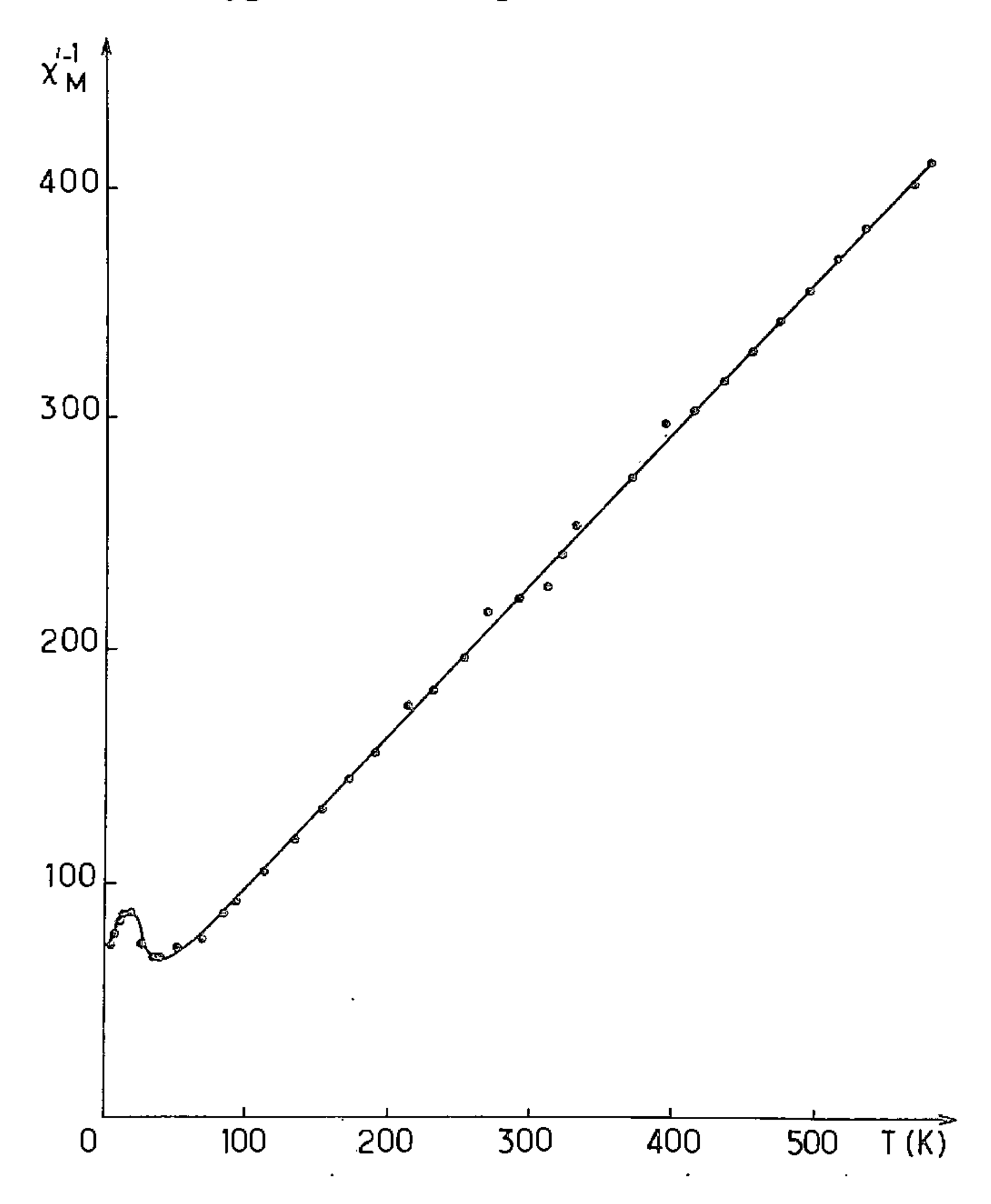
Le diffractogramme caractérise une structure K_2NiF_4 de symétrie quadratique ($a_0 = 3{,}764$ Å, $c_0 = 13{,}03$ Å). Cependant la présence sur le spectre Guinier de quelques raies de très faible intensité conduit à une indexation avec une maille multiple ($a = a_0\sqrt{2}, c_0$) impliquant un ordre lithium-fer dans les plans perovskite. L'absence de monocristaux ne permet pas de définir avec davantage de précision cette maille multiple.

Le rapport des paramètres a_0/c_0 voisin de 3,46 est du même ordre de grandeur que celui observé pour les phases de même structure dans lesquelles le cation en site octaédrique induit une distorsion de type Jahn-Teller (tableau). Ce résultat suggère pour Fe + IV une configuration à spin fort.

La susceptibilité magnétique a été mesurée de 4,2 à 600 K à l'aide d'une balance de Faraday. L'évolution de $\chi'^{-1}_M = f(T)$ dénote un comportement antiferromagnétique à basse température avec un minimum vers 38 K (*fig.*). La constante de Curie calculée dans

le domaine paramagnétique ($C_{exp} = 3,06 \pm 0,05$) est proche de la valeur théorique pour le fer + IV à spin fort (C = 3). La faible différence observée s'explique vraisemblablement par des traces de fer + III (C = 4,37).

Les couplages antiferromagnétiques à basse température sont du type double échange. Ils résultent de ce que les orbitales $d_{xy} d_{xz} d_{yz} d_{z^2}$ du fer + IV sont à demi remplies et font intervenir deux atomes d'oxygène différents proches voisins.



Le spectre de résonance Mössbauer à 300 K de $Sr_{0,5}La_{1,5}Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ permet de caractériser le fer + IV. Le déplacement chimique observé $\delta_{Fe\alpha} = -0,19\ mm.s^{-1}$ est nettement plus faible que celui observé précédemment pour $SrFeO_3$ dans lequel le fer + IV était à l'état spin faible ($\delta \simeq 0,05\ mm.s^{-1}$) ([2], [4]). Le fort éclatement quadripolaire ($\Delta \simeq 1,10\ mm.s^{-1}$) est vraisemblablement lié à l'anisotropie de la distribution électronique ($d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{xy}^1 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$).

L'apparition d'un spectre hyperfin au dessous de 30 K environ confirme l'ordre magnétique observé par mesures de susceptibilité. A 4,2 K le champ hyperfin est voisin de 140 kOe. Une discussion plus détaillée des paramètres Mössbauer fera l'objet d'un prochain mémoire [16].

TABLEAU

	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c_0/a_0
K_2NiF_4 [13]	4,00	13,07	3,26
$La_2Li_{0,5}Ni_{0,5}O_4$ ([14], [15])	3,76	12,87	3,42
$Sr_{0,5}La_{1,5}Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$	3,76	13,01	3,46

L'existence dans les plans perovskite de la phase $Sr_{0,5}La_{1,5}Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ de 4 liaisons Li — O relativement ioniques autour de Fe + IV y renforce les liaisons Fe — O et accroît la distorsion D_{4h} de l'octaèdre FeO_6. L'orbitale d_{z^2} est ainsi stabilisée. Ce phénomène permet de mettre en évidence pour la première fois une configuration électronique à spin fort pour le fer tétravalent dans un environnement de six atomes d'oxygène.

(*) Remise le 25 février 1980.

[1] F. Kanamura, H. Miyamoto, Y. Mimura, M. Koizumi, M. Shimada, S. Kume et S. Shin, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1972, p. 257.

[2] Y. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada et M. Shimada, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 61.

[3] H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, (5), 1957, p. 515.

[4] P. K. Gallagher, J. B. MacChesney et D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, 41, (8), 1964, p. 2429.

[5] J. M. MacChesney, R. C. Sherwood et J. F. Potter, *J. Chem. Phys.*, 43, (6), 1965, p. 1907.

[6] T. Takeda, Y. Yamaguchi et H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, 33, (4), 1972, p. 967.

[7] H. S. van Hook, *J. Phys. Chem.*, 68, (12), 1964, p. 3786.

[8] T. Negas et R. Roth, *J. Res. N.B.S. A*, 73A, (4), 1969, p. 425.

[9] M. Zanne et C. Gleitzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1567.

[10] M. Zanne, C. Gleitzer et J. Aubry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2451.

[11] J. B. MacChesney, H. T. Williams, R. X. Sherwood et J. F. Potter, *Mat. Res. Bull.*, 1, 1966, p. 133.

[12] G. Demazeau, M. Pouchard, M. Thomas, J. F. Colombet, J. C. Grenier, L. Fournes, J. L. Soubeyroux et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (en cours de parution).

[13] D. Baltz et K. Plieth, *Z. Electrochem. Ber. Bunsenges Physik. Chem.*, 59, 1955, p. 545.

[14] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 2683.

[15] G. Demazeau, M. Pouchard, J. L. Marty, Th. Rojo, M. Thomas et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (à paraître).

[16] G. Demazeau, M. Thomas, F. Menil, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Le système $Cu_xIn_xZr_{1-x}S_2$.* Note (*) de **Omar Abou Ghaloun, Patrick Chevalier** et **Luc Trichet,** transmise par Paul Hagenmuller.

Le système $Cu_xIn_xZr_{1-x}S_2$ a été étudié pour $0 < x \leqq 1$. Une phase spinelle a été caractérisée dans le domaine $0,31 \leqq x \leqq 0,44$, le cuivre occupant seul les sites tétraédriques de la structure. Des mesures de conductivité par impédance complexe ont été effectuées; les énergies d'activation sont relativement peu élevées pour un conducteur par ions cuivre (0,22 eV pour $x = 0,32$).

The system $Cu_xIn_xZr_{1-x}S_2$ has been studied in the $0 < x \leqq 1$ range. A spinel phase was characterized in the domain $0.31 \leqq x \leqq 0.44$, the copper ions occupying the tetrahedral sites of the structure. Conductivity measurements carried out by means of the complex impedance method show relatively low activation energies considering a copper ion conductor (0.22 *eV for* $x = 0.32$).

INTRODUCTION. — Des phases de formulation $Na_xM_xT_{1-x}S_2$ avec M = In, Y et T = Zr, Sn ont été préparées précédemment ([1]-[3]). Dans ces phases la conduction électronique, normalement induite par l'intercalation du sodium dans le réseau d'accueil lamellaire du dichalcogénure TS_2, a été supprimée par la substitution simultanée du métal T tétravalent par le métal M trivalent. Plus récemment, des phases de même formulation mettant en jeu l'argent ou le cuivre ont été préparées ([4], [5]). On sait en effet que nombre de dérivés de l'argent ou du cuivre sont de bons conducteurs ioniques. Les résultats intéressants obtenus dans le cas du sodium ([1]-[3]) suggéraient alors logiquement l'extension des études au cuivre et à l'argent.

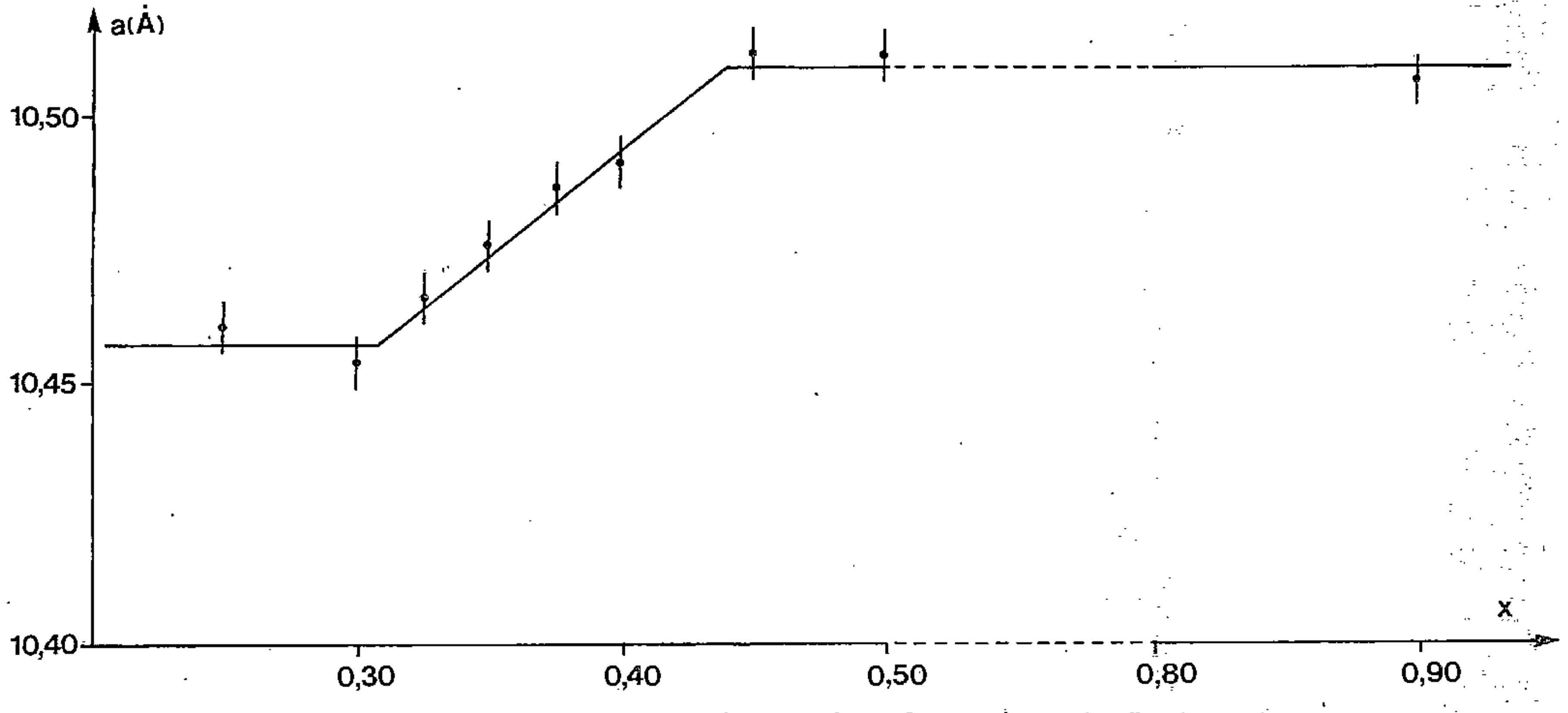


Fig. 1. — Variation du paramètre *a* dans le système $Cu_xIn_xZr_{1-x}S_2$.

Le choix de l'indium comme élément trivalent de substitution dans le présent travail se justifie par le fait que, moins électropositif que l'yttrium par exemple, il fournit des conditions plus favorables pour la conduction ionique en déterminant des puits de potentiel moins profonds.

PRÉPARATION. — Les échantillons sont obtenus par chauffage à 850°C des mélanges ZrS_2 er $CuInS_2$ en tubes de silice scellés sous vide selon la réaction

$$x\,CuInS_2 + (1-x)\,ZrS_2 \rightarrow Cu_xIn_xZr_{1-x}S_2.$$

Les sulfures de départ $CuInS_2$ et ZrS_2 sont préparés au préalable par synthèse directe à partir des éléments. $CuInS_2$ est obtenu à la température de 800°C en tube scellé de silice et ZrS_2 est préparé selon la méthode habituelle ([1], [4]).

ÉTUDE DU SYSTÈME. — L'étude des diagrammes X permet de caractériser l'existence d'une seule phase pour $0,31 \leqq x \leqq 0,44$. Les diagrammes de poudre s'indexent dans le système cubique. Le tableau I montre le spectre X pour la composition $x = 0,375$ et la figure 1 indique la variation du paramètre a. Seules apparaissent les réflexions dont les indices satisfont à la condition générale $h+k$, $k+l$, $l+h = 2n$ et à la condition particulière $k+l = 4n$ pour les plans $0kl$. Ces conditions sont caractéristiques du groupe spatial $Fd3m$ ce qui suggère une structure spinelle. Les calculs structuraux, effectués à partir des intensités des réflexions mesurées sur les enregistrements sur compteur « Siemens », confirment cette hypothèse.

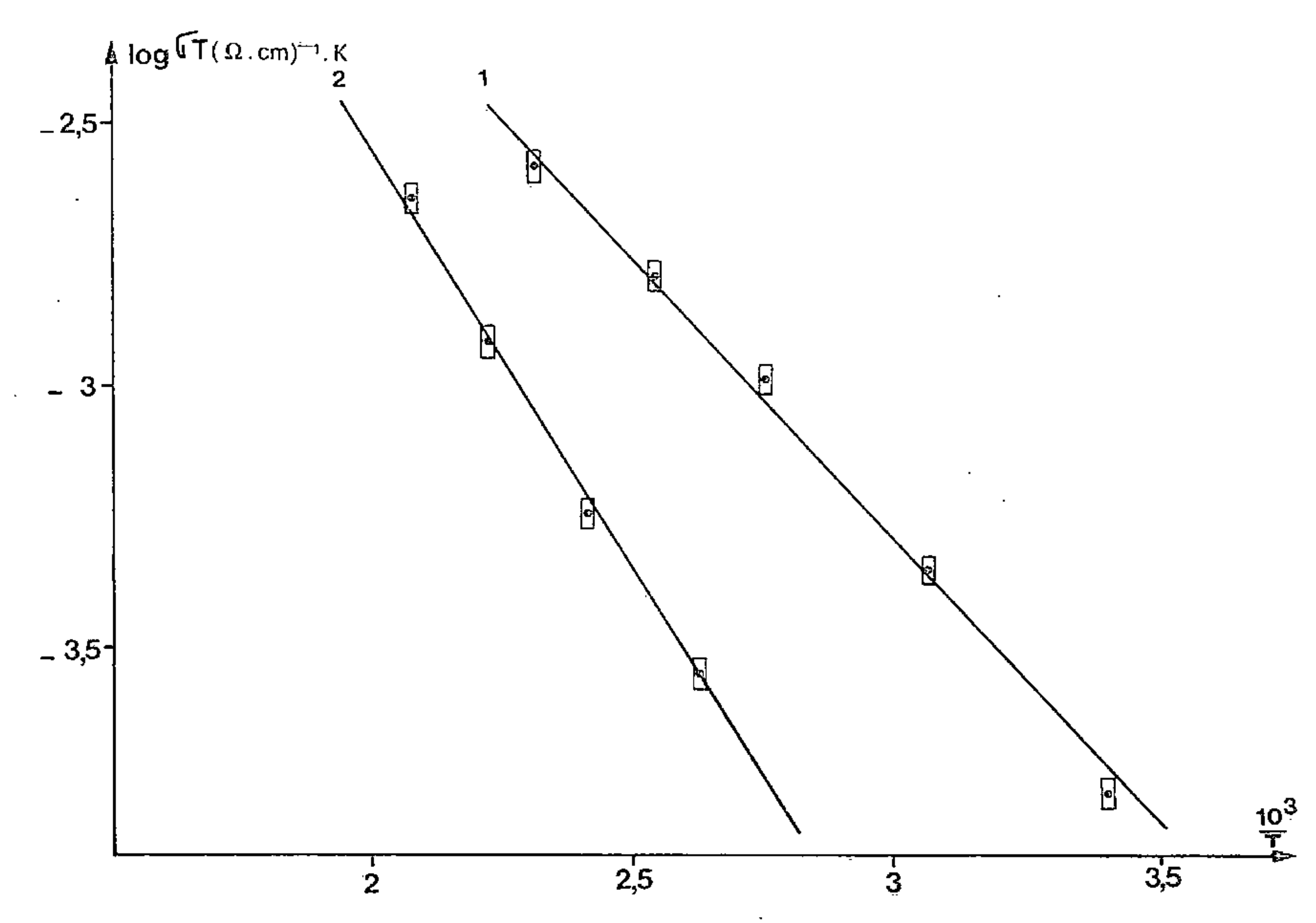


Fig. 2. — Variation de log (σT) en fonction de $10^3/T$ (1, $x = 0,325$; 2, $x = 0,375$).

Dans les phases $Ag_xM_xZr_{1-x}S_2$ avec M = In, Y où une structure spinelle a aussi été caractérisée [4], l'isoélectronicité entre Ag^+ et In^{3+} d'une part et entre Y^{3+} et Zr^{4+} d'autre part, ne permettait pas d'envisager toutes les combinaisons possibles pour l'occupation des sites tétraédriques et octaédriques de l'édifice bien que les ions Ag^+ aient été associés sans ambiguïté aux sites tétraédriques. Dans le présent système toutes les combinaisons sont envisageables. Le calcul conduit à un facteur de reliabilité $R = 0,04$ dans le cas où le cuivre occupe seul les sites tétraédriques de la structure spinelle et $R = 0,21$ et $0,11$ dans les deux cas où soit l'indium soit le zirconium sont placés en sites tétraédriques. Le spinelle $Cu_x(In_xZr_{1-x})S_2$ est donc direct.

Le tableau II indique les positions des atomes, les facteurs d'agitation thermique isotrope ainsi que les distances métal-soufre calculées. Celles-ci sont comparées aux distances trouvées dans $Cu_xIn_xSn_{1-x}S_2$ [5] et à celles déterminées de façon systématique par Tretyakov dans les spinelles [6]. On remarque que la distance métal-soufre observée pour In et Zr occupant les sites octaédriques est très voisine de la moyenne déterminée par Tretyakov pour ces deux métaux. La distance Cu-S par contre est légèrement supérieure mais elle s'écarte moins de la valeur déterminée par Tretyakov que celle observée dans $Cu_{0,50}In_{0,50}Sn_{0,50}S_2$. Le paramètre u pour la cote du soufre est trouvé égal à $0,377$ pratiquement confondu avec la valeur

idéale 0,375, alors que dans le cas de $Ag_{0,50}In_{0,50}Zr_{0,50}S_2$ *u* prenait la valeur 0,382 [4]. L'ion argent plus volumineux que l'ion cuivre entraîne une déviation plus importante à la structure spinelle idéale.

TABLEAU I

Diagramme de poudre de $Cu_{0,375}In_{0,375}Zr_{0,625}S_2$.

h k l	d_{obs}	d_{calc}	Intensité
1 1 1	6,00	6,05	22
2 2 0	3,68	3,71	11
3 1 1	3,14	3,16	100
2 2 2	3,01	3,02	20
4 0 0	2,623	2,621	66
3 3 1	2,406	2,406	8
4 2 2	2,140	2,140	6
5 1 1 } 3 3 3 }	2,019	2,018	42
4 4 0	1,855	1,854	87
5 3 1	1,773	1,772	10
5 3 3	1,599	1,599	12
6 2 2	1,580	1,581	4
4 4 4	1,513	1,516	20
7 1 1 } 5 5 1 }	1,468	1,468	6
7 3 1 } 5 5 3 }	1,366	1,365	18
8 0 0	1,311	1,311	7

MESURES ÉLECTRIQUES. — Ces mesures utilisent la méthode des impédances complexes et sont effectuées entre 20 Hz et 40 kHz à des températures variant entre 20 et 200°C. La figure 2 montre les droites obtenues en portant log σ T en fonction de $10^3/T$ pour les deux compositions $x = 0,325$ et $x = 0,375$. Elles caractérisent une variation selon la loi d'Arrhénius $\sigma T = A \exp(-\Delta E/kT)$. Le tableau III compare les valeurs mesurées de l'énergie d'activation avec celles obtenues pour quelques composés sulfurés similaires de structure spinelle.

TABLEAU II

Coordonnées, facteurs d'agitation thermique isotrope et distances métal-soufre calculées pour $Cu_{0,375}In_{0,375}Zr_{0,625}S_2$. *Comparaison avec les distances déterminées par Colombet dans* $Cu_{0,50}In_{0,50}Sn_{0,50}S_2$ [5] *et par Tretyakov* [6].

				Distances métal-soufre (Å)		
Atomes	Position	*x, y, z*	B (Å²)	Présent travail	Selon [5]	Selon [6]
Cu..........	8 *a*	0	1,33	2,30	2,33	2,279
In..........	16 *d*	0,625	0,22	2,60	2,59	2,630
Zr..........	16 *d*	0,625	0,22	2,60	–	2,577
S...........	32 *c*	0,377	−0,4 (*)	–	–	–

(*) Une correction de l'absorption modifierait cette valeur.

CONCLUSION. — Le cuivre, comme l'argent, provoque une évolution du squelette anionique dont l'empilement passe du type hexagonal compact (ZrS_2) au type cubique à faces centrées. Dans cet empilement cuivre et argent occupent les sites tétraédriques. Ils se distinguent ainsi nettement du sodium qui occupe soit des sites octaédriques soit des sites prismatiques ([1]-[3]).

TABLEAU III

Énergies d'activation mesurées par impédance complexe.

Composé	ΔE (eV)
$CuInS_2$	0,70
$Cu_{0.325}In_{0.325}Zr_{0.675}S_2$	0,22
$Cu_{0.375}In_{0.375}Zr_{0.625}S_2$	0,33
$Ag_{0.45}In_{0.45}Zr_{0.55}S_2$ [4]	0,37
$Ag_{0.50}In_{0.50}Sn_{0.50}S_2$ [5]	0,50

Les valeurs de l'énergie d'activation mesurées sont plus faibles que toutes celles observées dans les phases à l'argent et en particulier dans le cas le plus favorable du système $Ag_xIn_xZr_{1-x}S_2$ (tableau III). La taille plus réduite du cuivre est probablement un facteur favorable pour la mobilité du cuivre. Il faut aussi remarquer un peuplement plus faible des sites tétraédriques, et donc un rapport sites occupés/sites vides plus favorable à la diffusion de Schottky que dans le cas du spinelle à l'argent, où x prend des valeurs supérieures ($0,40 < x < 0,50$). Cette deuxième remarque se trouve confortée par l'observation de l'augmentation de l'énergie d'activation avec x. Dans le cas du système au sodium $Na_xIn_xZr_{1-x}S_2$ (1), une énergie d'activation de 0,27 eV était observée pour un sodium en site prismatique cette fois et pour une valeur de x comparable à celles étudiées dans ce travail ($x = 0,35$). Le cuivre et l'argent ont donc un comportement qui les rapproche des alcalins très mobiles, ils s'écartent par contre notablement des éléments de transition qui ne se prêtent à aucun processus de diffusion.

(*) Remise le 18 février 1980.

[1] L. TRICHET et J. ROUXEL, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 345.
[2] P. COLOMBET, M. DANOT et J. ROUXEL, *Rev. Chim. min.*, 15, 1978, p. 471.
[3] O. ABOU GHALOUN, P. CHEVALIER, L. TRICHET, J. ROUXEL, *J. Sol. State Chem.*, 32, 1980 (à paraître mars 1980).
[4] P. CHEVALIER, A. LOUISY, L. TRICHET et J. ROUXEL, *Ann. Chim. Fr.*, 3, 1978, p. 453.
[5] P. COLOMBET, M. DANOT et J. ROUXEL, *Rev. Chim. min.*, 16, 1979, p. 179.
[6] YU. D. TRETYAKOV, I. V. GORDEEV et YA. A. KESLER, *J. Sol. State Chem.*, 20, 1977, p. 345.

Laboratoire de Chimie des Solides L.A. n° 279,
2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Les phosphates* $Na_3M_2^{III}(PO_4)_3$ $(M = Cr, Fe)$ *et* $Na_3Cr_3(PO_4)_4$ *: données cristallographiques et conductivité ionique.* Note (*) de **Ferdinand d'Yvoire, Marie Pintard-Scrépel** et **Étienne Bretey,** présentée par Jacques Bénard.

Le composé $Na_3Cr_2(PO_4)_3$, isotype de $Na_3Fe_2(PO_4)_3$, présente à 140 et 170°C deux transitions polymorphiques réversibles et, à 1 230°C, une fusion non congruente. Ses caractéristiques cristallographiques et celles de $Na_3Cr_3(PO_4)_4$ sont données. Leur conductivité ionique a été mesurée jusqu'à 400°C ainsi que celle de $Na_3Fe_2(PO_4)_3$.

The compound $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ *is isotypic with* $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ *and also displays two polymorphic transitions:* $\alpha \rightleftarrows \beta$ *at 140°C and* $\beta \rightleftarrows \gamma$ *at 170°C. It melts incongruently at 1 230°C with the crystallization of* Cr_2O_3 *and* $Na_3Cr_3(PO_4)_4$. *The crystallographic data for* $Na_3Cr_2(PO_4)_3$*-α and -γ and* $Na_3Cr_3(PO_4)_4$ *have been determined and the ionic conductivity of* $Na_3Fe_2(PO_4)_3$, $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ *and* $Na_3Cr_3(PO_4)_4$ *measured up to 400°C by the complex impedance method.*

Nous avons décrit précédemment [1] la synthèse du phosphate $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ et montré qu'il présente deux transitions polymorphiques : $\alpha \rightleftarrows \beta$ à 95°C et $\beta \rightleftarrows \gamma$ à 145°C. Les variétés α, β et γ sont étroitement apparentées : γ est rhomboédrique; β en diffère par une surstructure et α par une légère déformation monoclinique. Le composé est isotype des silicophosphates de la série $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ décrits par Hong ([2], [3]). Comme eux, il est échangeur de cations en milieu sel fondu et conducteur ionique. Ces propriétés sont liées à la présence, au sein de la structure, de tunnels entrecroisés dans lesquels les ions alcalins peuvent se déplacer. D'autres phosphates de formule $Na_3M_2^{III}(PO_4)_3$ isotypes de $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ ont été préparés par Delmas et coll. [4] (M = Ti, V, Cr, Fe) et par Hong [5] (M = Sc).

La présente Note concerne la synthèse et l'étude radiocristallographique du phosphate $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ et d'une phase nouvelle, $Na_3Cr_3(PO_4)_4$, qui apparaît par évolution thermique de celui-ci. Les résultats de mesures de conductivité ionique de ces composés et de $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ seront aussi présentés.

1. Le phosphate $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ peut être obtenu en chauffant un mélange $Cr_2O_3 + 3\,NaH_2PO_4$ jusqu'à 1 000°C. Mais le produit formé contient encore des traces de Cr_2O_3 et nous avons préparé un produit plus pur en partant de $2\,Cr_2O_3 + 6\,NaH_2PO_4 + Na_4P_2O_7$: par chauffage jusqu'à 900°C et refroidissement, on obtient un mélange $2\,Na_3Cr_2(PO_4)_3 + Na_4P_2O_7$. Un traitement par l'eau puis par HCl M élimine $Na_4P_2O_7$ et les impuretés éventuelles.

L'ATD du composé $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ et la diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre chauffante mettent en évidence deux transitions structurales réversibles, $\alpha \rightleftarrows \beta$ à 140°C et $\beta \rightleftarrows \gamma$ à 170°C, analogues à celles que nous avons décrites pour $Na_3Fe_2(PO_4)_3$. L'indexation des spectres de poudre a été facilitée par l'isotypie des deux phosphates. $Na_3Cr_2(PO_4)_3$-γ est rhomboédrique, de groupe spatial $R\bar{3}c$ ou $R3c$. A 205°C, la maille hexagonale triple a pour paramètres :

$$a = 8{,}622(3)\,\text{Å}, \quad c = 21{,}720(9)\,\text{Å}, \quad V = 1\,398\,\text{Å}^3, \quad Z = 6.$$

La variété α est monoclinique, de groupe spatial $C2/c$ ou Cc :

$$a = 14{,}959(1)\,\text{Å}, \quad b = 8{,}655(1)\,\text{Å}, \quad c = 8{,}748(1)\,\text{Å},$$
$$\beta = 124{,}53(1)^\circ, \quad V = 933{,}1\,\text{Å}^3, \quad Z = 4.$$

Son réseau dérive de celui de la variété γ par une légère déformation. La maille pseudohexagonale triple (**a**′, **b**′, **c**′), liée à la maille monoclinique (**a**, **b**, **c**) par les relations $\mathbf{a}'=(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, $\mathbf{b}'=(-\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, $\mathbf{c}'=\mathbf{a}+3\mathbf{c}$, a les paramètres donnés dans le tableau I. Les valeurs correspondantes calculées pour $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ [1], $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ [5] et $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ [2] y figurent aussi pour comparaison.

TABLEAU I

	$a'=b'$ (Å)	c' (Å)	$\beta'=\pi-\alpha'$ (°)	γ' (°)	V (Å³)
$Na_3Cr_2(PO_4)_3$	8,641 (1)	21,621 (3)	89,81 (1)	119,89 (1)	1399,6
$Na_3Fe_2(PO_4)_3$	8,731 (2)	21,569 (3)	90,14 (1)	120,07 (2)	1422,8
$Na_3Sc_2(PO_4)_3$	8,923	22,210	89,95	120,07	1530,3
$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	9,006	22,976	89,43	119,83	1616,5

$Na_3Cr_2(PO_4)_3$-γ subit à 1 230°C une fusion non congruente. Les échantillons portés à température plus élevée et trempés contiennent une phase vitreuse et deux phases cristallisées : $Na_3Cr_3(PO_4)_4$ et Cr_2O_3.

2. Le phosphate $Na_3Cr_3(PO_4)_4$ a été préparé en chauffant jusqu'à 1 250°C un mélange $3\,Cr_2O_3+6\,NaH_2PO_4+2\,NH_4H_2PO_4$. Nous l'avons aussi obtenu en partant de $3\,Cr_2O_3+10\,NaH_2PO_4$: le mélange est chauffé jusqu'à 1 300°C, refroidi à 30°C.mn^{-1} jusqu'à 1 060°C puis trempé. Le résidu contient du pyrophosphate de sodium. Un traitement à l'eau permet d'isoler les cristaux de $Na_3Cr_3(PO_4)_4$.

L'étude à la chambre de Weissenberg montre qu'ils sont monocliniques avec le groupe spatial C 2/*c* ou C *c*. L'affinement des paramètres à partir du spectre de poudre (tableau II) donne les valeurs suivantes :

$$a=19{,}708\,(4)\ \text{Å},\quad b=6{,}331\,(1)\ \text{Å},\quad c=10{,}422\,(1)\ \text{Å},$$
$$\beta=92{,}17\,(2)°;\quad V=1299{,}3\ \text{Å}^3,\quad Z=4.$$

TABLEAU II

Diffractogramme de poudre du composé $Na_3Cr_3(PO_4)_4$

i	d_{mes}	d_{calc}	*h k l*
tF	9,85	9,847	2 0 0
tF	6,025	6,027	1 1 0
ttF	5,243	5,243	1 1 $\bar{1}$
F	5,192	5,207	0 0 2
		5,190	1 1 1
ttf	4,917	4,923	4 0 0
m	4,678	4,677	2 0 $\bar{2}$
ttf	4,556	4,557	3 1 0
mF	4,533	4,533	2 0 2
ttf	4,137	4,135	3 1 1
f	3,964	3,963	1 1 $\bar{2}$
f	3,919	3,918	1 1 2
ttf	3,513	3,512	4 0 2
f	3,345	3,344	5 1 0
f	3,213	3,214	5 1 $\bar{1}$
f	3,1653	3,1653	0 2 0
m	3,0229	3,0234	1 1 $\bar{3}$
f	3,0137	3,0134	2 2 0
mf	2,9926	2,9932	1 1 3
mf	2,9031	2,9037	2 2 $\bar{1}$
mF	2,8256	2,8255	6 0 $\bar{2}$
m	2,7300	2,7304	6 0 2
tF	2,7048	2,7048	0 2 2
f	2,6217	2,6214	2 2 $\bar{2}$
F	2,6036	2,6036	0 0 4
f	2,5943	2,5951	2 2 2
		2,5923	4 2 $\bar{1}$
ttf	2,569	2,5709	7 1 0
		2,5669	4 2 1
tf	2,5417	2,5411	2 0 $\bar{4}$

Comme les phosphates $Na_3M_2^{III}(PO_4)_3$, le composé $Na_3Cr_3(PO_4)_4$ est échangeur de cations en milieu sel fondu : une partie au moins des ions Na^+ peut être remplacée par Li^+, K^+, Ag^+ sans que la structure soit profondément modifiée. Cette mobilité des ions alcalins nous a incités à mesurer la conductivité électrique.

3. Les mesures de conductivité (σ) ont été effectuées par la méthode des impédances complexes. Les pastilles de $Na_3Fe_2(PO_4)_3$, $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ et $Na_3Cr_3(PO_4)_4$ sont obtenues par compression de poudres et frittées par un chauffage de quelques minutes respectivement à 955, 1 240 et 1 300°C. Dans le second cas, la température étant supérieure à celle de fusion non congruente, les pastilles sont chauffées à nouveau jusqu'à 1 070°C et refroidies lentement pour reformer la phase $Na_3Cr_2(PO_4)_3$. La compacité des différentes pastilles est voisine de 0,86.

Les résultats des mesures sont représentés sur la figure, où $\log(\sigma T)$ est porté en fonction de $1/T$. Pour le composé $Na_3Cr_3(PO_4)_4$, la loi $\sigma T = A \exp(-E/kT)$ est vérifiée dans le domaine de température exploré, avec une énergie d'activation E = 0,78 eV. La conductivité est relativement faible : $8.10^{-5}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 300°C. Pour $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ et $Na_3Fe_2(PO_4)_3$, les transitions $\alpha \leftrightarrows \beta$ et $\beta \leftrightarrows \gamma$ se traduisent par des changements d'énergie d'activation sans discontinuité décelable de la conductivité. Le tableau III rassemble les différentes

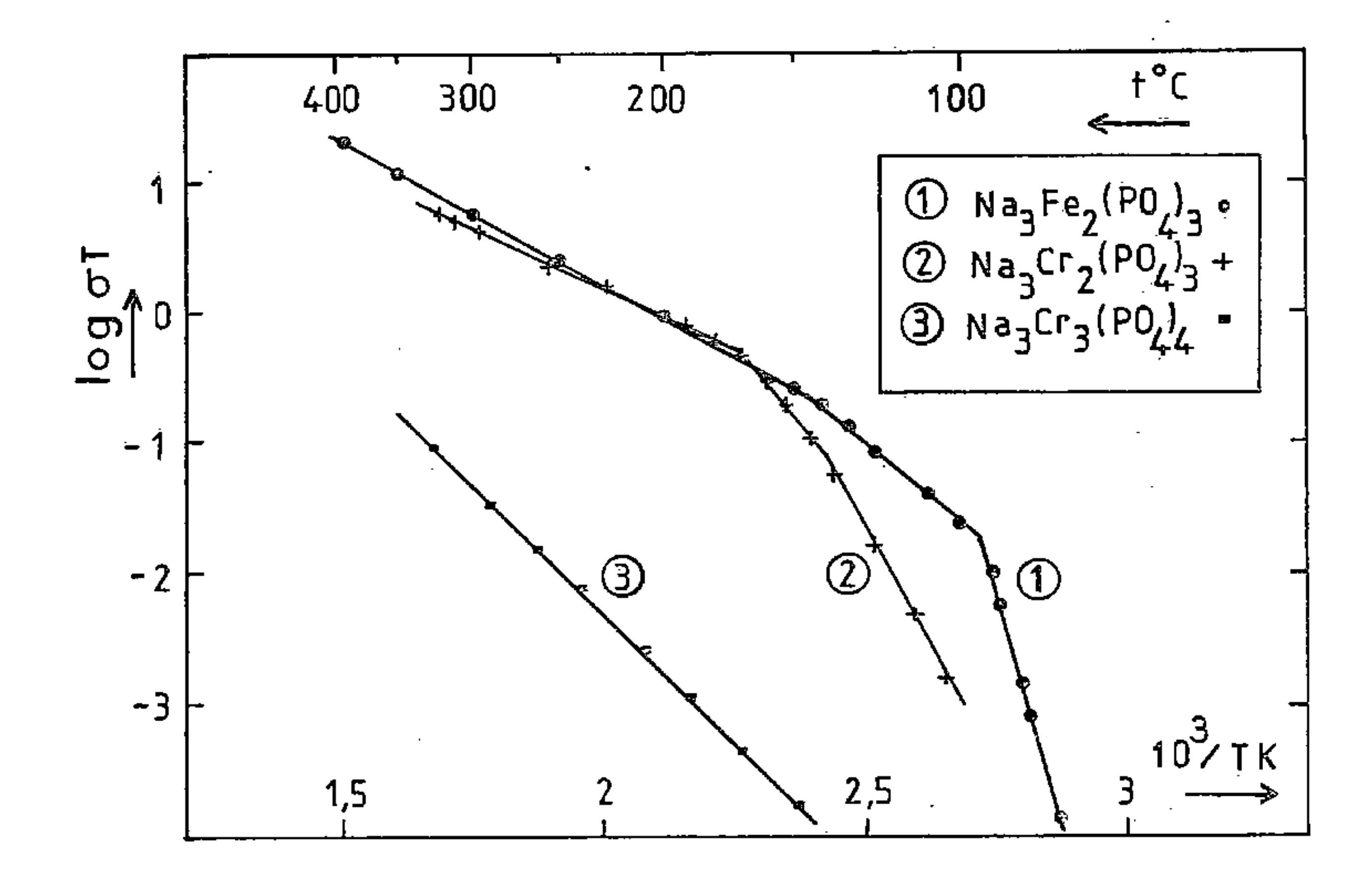


TABLEAU III

	$Na_3Fe_2(PO_4)_3$			$Na_3Cr_2(PO_4)_3$		
	α	β	γ	α	β	γ
E (eV)	2,84	0,65	0,42	1,52	0,96	0,36
$\sigma_{100}\,(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	–	$7,6.10^{-5}$	–	$3,3.10^{-6}$	–	–
σ_{200}	–	–	$1,9.10^{-3}$	–	–	$1,9.10^{-3}$
σ_{300}	–	–	$9,8.10^{-3}$	–	–	$7,8.10^{-3}$

valeurs de E et celles de σ à 100, 200 et 300°C. Les valeurs de σ_{300} sont inférieures à celles publiées par Hong ([5], [2]) pour $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ ($\simeq 10^{-1}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$) et $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ ($2.10^{-1}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Dans la série de ces quatre composés, σ varie dans le même sens que le

volume de la maille (*voir* tableau I). Il est probable qu'une augmentation de ce volume s'accompagne d'un accroissement du diamètre des tunnels au niveau des étranglements et favorise ainsi la migration des ions sodium.

(*) Remise le 21 janvier 1980, acceptée après révision le 10 mars 1980.

[1] M. PINTARD-SCRÉPEL, F. D'YVOIRE et F. RÉMY, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 381.

[2] H. Y.-P. HONG, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 173.

[3] J. B. GOODENOUGH, H. Y.-P. HONG et J. A. KAFALAS, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 203.

[4] C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, F. CHERKAOUI, R. BROCHU et G. LE FLEM, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 169.

[5] H. Y.-P. HONG, *PA*-23 (*International Conference, Fast Ion Transport in Solids. Electrolytes and Electrodes*, Lake Geneva, U.S.A., 1979).

Laboratoire de Chimie appliquée, Université Paris-Sud, Bât. n° 414, 91405 *Orsay*.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réactions de fixation du fer ferrique en milieu chlorhydrique sur un copolymère non ionisable d'ester carboxylique.* Note (*) de **Gérard Bulvestre, Michel Gouet, Francis Vasse** et **Michel Guillou,** présentée par Georges Champetier †.

Les réactions de fixation du fer ferrique en milieu chlorhydrique sur un copolymère non ionisable d'ester carboxylique sont établies après analyse de la composition interne du polymère et tiennent compte de la nature et de la structure des espèces chimiques présentes en phase aqueuse. On démontre ainsi que le polymère fixe des paires d'ions de l'acide tétrachloroferrique hydraté, associé ou non, selon la concentration du fer, à des paires d'ions chlorhydriques.

The distribution mechanism of ferric ion on a nonionic acrylic ester polymer is investigated by equilibrium polymer analysis and taken into account for aqueous phase composition. It appears that hydrated ion-pairs of tetrachloroferric acid fix on the polymer with or without ion-pairs of hydrated hydrochloric acid, depending on iron (III) content of the polymer.

INTRODUCTION. — Il a été précédemment établi [1] que la fixation du fer ferrique en milieu chlorhydrique sur le copolymère statistique « Hycar 4021 », constitué d'acrylate d'éthyle et d'éther vinyl-β chloroéthylique, résulte d'un partage qui ne relève pas de l'échange d'ions classique.

Nous analysons ici les réactions de fixation du fer (III) sur le polymère précité, en milieu chlorhydrique aqueux.

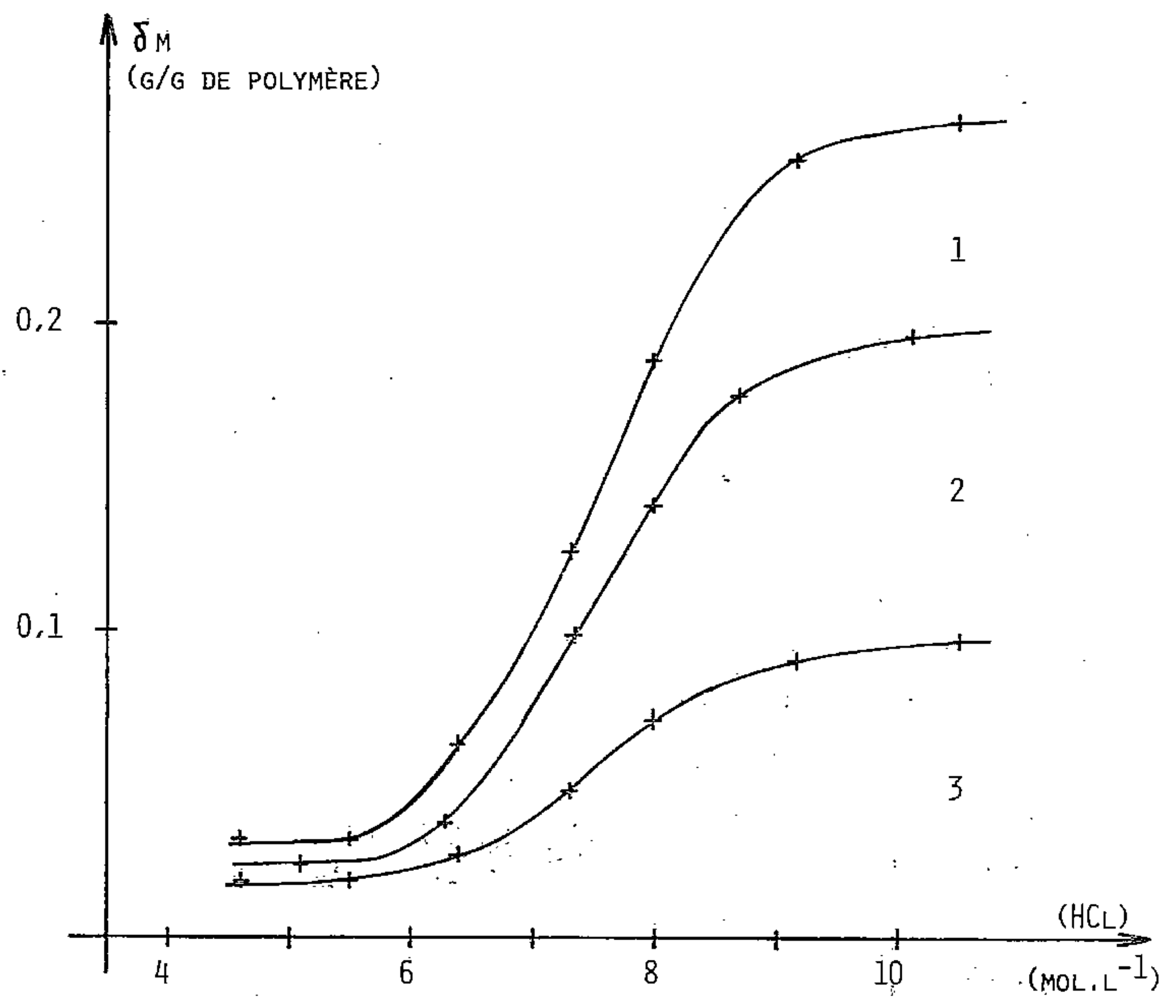


Fig. 1. — Composition massique du polymère « Hycar 4021 » après 24 h de gonflement. $m_0 = 0,50$ g. Milieu (Fe)^{III} 4.10^{-2} M-HCl; 1, HCl; 2, $FeCl_3$; 3, H_2O.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Une étude cinétique du gonflement de membranes de polymère prouve que la proportion massique du fer ferrique dans le solide est indépendante du temps. De même, après un temps quelconque de gonflement, la teneur relative de toute espèce chimique dans le polymère est représentative de la teneur déterminée à l'équilibre.

La figure 1 démontre ainsi que la composition interne du polymère est $FeCl_3$, 3 HCl, 9 H_2O, aux concentrations chlorhydriques comprises entre 5 et 10 mol.l^{-1}. Cette

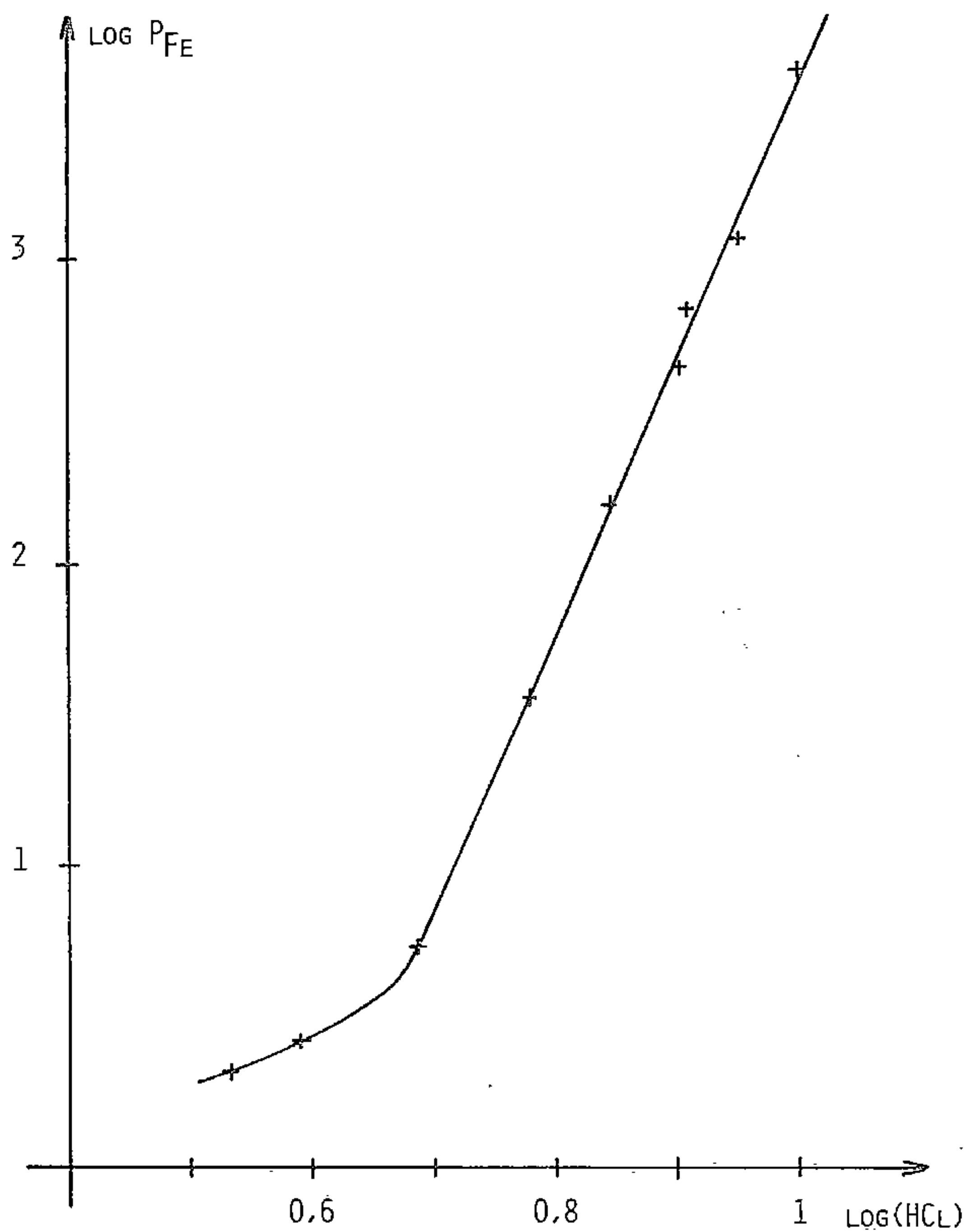


Fig. 2. — Distribution du fer sur une résine silice-Hycar.
Milieu $(Fe)^{III}_{in} = 2.10^{-4}$ M-HCl. P_{Fe} en ml.g^{-1}.(HCl) en mol.l^{-1}.

stœchiométrie n'a pu être établie avec précision que lors de la fixation d'importantes quantités de fer sur le solide.

Les coefficients de distribution du fer (III) entre le polymère et des solutions chlorhydriques ont été étudiés sur résines. Celles-ci sont constituées de sphères de silice, dont on a contrôlé qu'elles ne fixent pas de fer, enrobées à un taux massique compris entre 5 et 15 % d'une fine pellicule de polymère réticulé. Les mises en équilibres des résines sont beaucoup plus rapides que celles des membranes [1].

La variation du coefficient de distribution de traces de fer en fonction de l'acidité de la phase liquide est représentée sur la figure 2. La partie linéaire est dépourvue de signification. En effet sa pente de valeur 9 impliquerait le transfert dans le polymère du seul ion Fe^{3+}. Or cet ion n'existe pas en solution aux teneurs chlorhydriques supérieures à 2 moles par litre [2]. La distribution du fer, requiert au contraire la fixation de l'une des espèces qui existent au-delà d'une acidité 5 M : $FeCl_4^-$ ou $H^+FeCl_4^-$ [3].

Réactions de distribution. — Pour établir une corrélation entre ces divers résultats, nous avons tout d'abord fait l'hypothèse d'une composition stœchiométrique du polymère ($FeCl_3$, 3 HCl, 9 H_2O) identique en milieu ferrique dilué (2.10^{-4} M) et en milieu concentré (4.10^{-2} M).

En conséquence, la structure du proton hydraté [4], le degré d'hydratation de l'ion chlorure ([5], [6]) et l'existence de paires d'ions chlorhydriques [7] étant connus en phase liquide, la réaction de fixation du fer (III) a pour expression :

$$(a) \qquad H^+(H_2O)_4\, FeCl_4^- + 2H^+(H_2O)_4\, Cl^-(H_2O) \leftrightarrows \overline{Fe} + 3H_2O.$$

Elle équivaut à une déshydratation des protons qui accroît l'activité de l'eau en phase aqueuse. Le transfert de l'ion tétrachloroferrique, anhydre et destructurant pour l'eau [4], a un effet similaire.

Une confrontation de l'expression théorique du coefficient de distribution du fer selon l'équation (*a*) et de ses variations expérimentales en fonction des activités de l'eau et de l'acide chlorhydrique en phase liquide démontre alors que la fixation de traces de fer sur le polymère

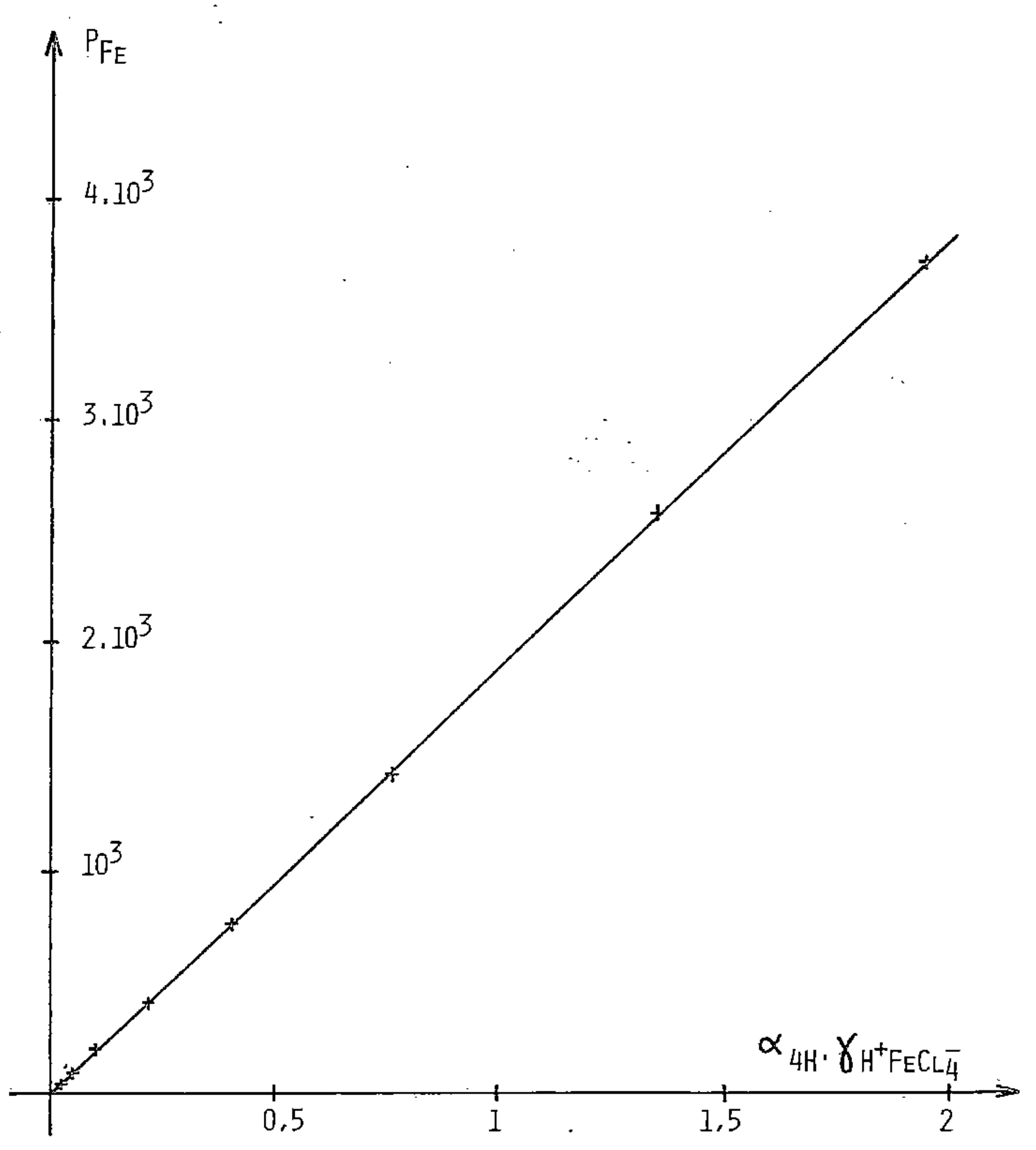


Fig. 3. — Distribution du fer sur le polymère « Hycar 4021 » en fonction du produit $\alpha_{4H} \cdot \gamma_{H^+FeCl_4^-}$. Milieu $(Fe)^{III} = 2.10^{-4}$ M-(HCl) 4,8 à 10 M. Pente : $K_{PM}/\bar{\gamma} = 1{,}9.10^3$ ml.g^{-1}.

ne vérifie pas l'équilibre (*a*). Ce résultat infirme l'hypothèse faite. Nous proposons donc, lorsque des traces de fer sont fixées par le polymère, une distribution selon la réaction

$$(b) \qquad H^+(H_2O)_n\,FeCl_4^- \leftrightarrows \overline{Fe},$$

dont la constante d'équilibre est :

$$K_{PM} = \frac{|\overline{Fe}|.\bar{\gamma}}{|H^+(H_2O)_n\,FeCl_4^-|.\gamma_{H^+FeCl_4^-}},$$

$|\overline{Fe}|$ est la concentration du fer dans le polymère; les termes γ représentent les coefficients d'activités.

Le coefficient de distribution est alors :

$$P_{Fe} = \frac{K_{PM}}{\bar{\gamma}}.\alpha_{4H}.\gamma_{H^+FeCl_4^-},$$

où

$$\alpha_{4H} = \frac{|H^+FeCl_4^-|}{|Fe\ total|}.$$

La figure 3 qui vérifie très bien la relation (*b*) donne la valeur $1,9.10^3$ ml.g^{-1} au rapport $K_{PM}/\bar{\gamma}$.

Par ailleurs le déficit en eau d'hydratation des solutions chlorhydriques, que le calcul fait apparaître aux concentrations supérieures à 4,8 moles par litre, permet d'envisager, pour justifier la stœchiométrie expérimentale de distribution d'importantes quantités de fer, la réaction suivante :

$$(c) \qquad H^+(H_2O)_3\,FeCl_4^- + 2\,H^+(H_2O)_3\,Cl^- \leftrightarrows \overline{Fe}.$$

La trihydratation des protons, prouvée dans (*c*), rend fort probable la valeur $n = 3$ dans (*b*).

Conclusion. — La fixation en milieu chlorhydrique du fer ferrique sur un copolymère non ionisable doté de fonctions ester carboxylique correspond au transfert dans le solide de paires d'ions de l'acide tétrachloroferrique hydraté ou d'acide tétrachloroferrique hydraté associé à deux paires d'ions chlorhydriques hydratées dans les mêmes proportions.

Ces réactions sont identiques à celles qui caractérisent l'extraction liquide-liquide du fer (III) par des solvants organiques de type ester carboxylique [4].

(*) Remise le 15 octobre 1979, acceptée après révision le 18 février 1980.

[1] G. Bulvestre, M. Gouet, B. Auclair et M. Guillou, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 561.

[2] G. A. Gamelin et D. O. Jordan, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1435.

[3] G. Bulvestre, *Thèse d'État*, Paris-Val-de-Marne, 1979.

[4] R. M. Diamond et D. G. Tuck, *Progress in Inorganic Chemistry*, 2, Interscience, New York, 1960, p. 151.

[5] J. Padova, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1552.

[6] E. Glueckauf, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 1955, p. 1235.

[7] Y. Marcus et A. S. Kertes *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York, 1969, p. 227.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des Matériaux,
Université Paris-Val-de-Marne, 94010 *Créteil Cedex.*

SPECTROCHIMIE. *Comparaison des bandes secondaires de quelques phényl-alcoylamines, phényl-alcanols et phényl-halogéno-alcanes.* Note (*) de **Guy Bastaert** et **Bernard Vidal,** présentée par Paul Laffitte.

Nous expliquons, pour les produits étudiés, les variations d'intensité du sous-système B (comportant la bande 00) en fonction de l'auxochrome, du solvant, et des perturbations dues au recouvrement avec une transition voisine.

We explain intensities in secondary band of some phenylalkylamines, phenylalcanols and phenylhalogenoalcanes.

Lors d'études antérieures nous avons suivi l'évolution de la structure de la bande secondaire du chromophore benzénique soumis à l'interaction d'un substituant en β. Ce type d'influence à longue distance ayant été peu étudié jusqu'ici ([1], [2], [3]), à la différence des interactions entre systèmes π [4], nous avions choisi des systèmes simples de benzènes monosubstitués [5] et des dérivés de la tétraline ([6], [7]).

L'interaction se manifeste par une exaltation ou une décroissance du sous-système B (intensité que l'on peut mesurer au niveau de la bande 00) quand la symétrie du nuage π du chromophore est suffisamment perturbée ([2], [7] et [10]). La perturbation étant essentiellement apportée au noyau aromatique par le méthylène α, du fait de son caractère hyperconjugatif et inductif, celle-ci croît ou diminue selon que le substituant fixé sur le méthylène ajoute, par son effet donneur, à la perturbation de symétrie du nuage π, ou contrarie l'effet du méthylène, par son caractère électroattracteur.

Dans ce travail nous présentons les résultats obtenus pour des auxochromes NH_2, OH et Br principalement, séparés du chromophore par des chaînes aliphatiques de longueurs variables.

L'éthylbenzène peut être utilisé comme toluène α substitué de référence pour évaluer le caractère électroattracteur d'un auxochrome $\{(\varepsilon_{00})_{C2H_5} = 215$, solv. : cyclohexane$\}$. L'alcool benzylique ($\varepsilon_{00} = 80$ dans le cyclohexane) possede un auxochrome très électroattracteur qui diminue la participation électronique du méthylène α au noyau. Moins perturbé que dans l'éthylbenzène le nuage π se rapproche de la symétrie du chromophore isolé où le système B n'apparaît pas, puisque pour une symétrie D_{6h} la transition est électroniquement interdite. Celui-ci décroît donc, ε_{00} aussi. Lorsqu'on éloigne le groupe OH, en allongeant la chaîne, son effet électroattracteur se fait moins sentir et l'on devrait observer un accroissement de ε_{00} avec la distance. C'est bien ce que l'on constate pour les deux homologues supérieurs, respectivement $\varepsilon_{00} = 135$ et $\varepsilon_{00} = 180$. A cette distance l'auxochrome n'exerce pratiquement plus d'effet puisqu'on rejoint sensiblement la valeur de l'alcoylbenzène de même longueur (*n*-propylbenzène : $\varepsilon_{00} = 190$ dans le cyclohexane).

Pour les phénylalcoylamines le comportement général est le même. Lorsqu'on éloigne la fonction amine du méthylène α, l'effet électroattracteur diminue à ce niveau. On observe donc, comme pour les alcools, un accroissement de l'intensité du système B. En effet pour les quatre premiers termes de la série ε_{00} évolue comme suit : 110 (benzylamine), puis 160, 185, 190. Toutes ces valeurs sont supérieures à celles des alcools correspondants. En effet, OH étant plus électroattracteur que NH_2, il diminue plus que l'amine la perturbation que le méthylène α exerce sur le chromophore, et tend à restaurer la symétrie du nuage π, ce qui rapproche la transition d'une transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (chromophore isolé), électroniquement

interdite. Le système B doit donc moins apparaître *a priori* dans les alcools que dans les amines pour des longueurs de chaînes identiques. Cependant lorsque les auxochromes sont loin du benzène, et qu'ils ont perdu de leur efficacité, les différences s'estompent.

Dans le cas des amines, contrairement à ce qui se passe pour les alcools étudiés, tous les systèmes B ont des valeurs plus faibles dans le métanol que dans le cyclohexane (95, 145, 175, 185, contre 110, 160, 185, 190 pour ε_{00}), différence qui naturellement diminue avec l'allongement. On peut attribuer ces valeurs plus faibles au fait que le méthanol est un solvant plus solvatant que le cyclohexane et que la solvatation par le méthanol mobilise plus facilement les électrons libres de l'azote, que ceux de l'oxygène. Avec l'hydrogène du solvant le doublet de l'azote peut former une liaison faible qui éloigne légèrement de l'atome les électrons libres, puisqu'ils sont désormais partagés, donc communique à l'azote un élément de charge positive qui se trouve compensé par un accroissement du pouvoir électroattracteur. Cet accroissement provoque une diminution de la perturbation électronique que le méthylène α exerce au niveau du chromophore. Cela tend à restaurer la symétrie de ce dernier et le caractère interdit de la transition.

TABLEAU

$\varphi - CH_2 - X$ X	Cyclohexane			Méthanol		
	ε_{max}	ε_{00}	ε_r	ε_{max}	ε_{00}	ε_r
CH_3	255	215	17			
OH	180	80	20	182	85	20
CH_2OH	195	135	18	195	135	25
$(CH_2)_2OH$	230	180	40	230	180	35
Cl	220	110	160	235	125	165
Br	Non mesurable					
CH_2Br	215	90	105	215	95	100
NH_2	190	110	100	185	95	60
CH_2NH_2	205	160	50	200	145	40
$(CH_2)_2NH_2$	230	185	50	215	180	35
$(CH_2)_3NH_2$	225	190	50	225	185	35

ε_r mesure le minimum entre ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ et ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (nomenclature du chromophore isolé) pour évaluer le recouvrement de la bande secondaire (${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) avec une transition ayant un caractère de transfert de charge et que l'on ne peut isoler en général de ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Elle n'apparaît que comme un élargissement de la base de cette dernière vers les grandes longueurs d'onde.

Le fait que le chlorure de benzyle et la benzylamine aient les mêmes valeurs de ε_{00} dans le cyclohexane, c'est-à-dire des systèmes B de même intensité, provient de ce que le chlore et l'azote ont des pouvoirs électroattracteurs semblables du fait d'électronégativités très proches. Ils affectent donc de manière analogue l'effet que le méthylène α exerce sur le système π. On devrait alors s'attendre à ce que les valeurs des ε_{max} aussi soient identiques, puisqu'ils ne proviennent que de la composition des intensités des systèmes A et B, et qu'en première approximation on peut considérer, dans nos conditions expérimentales, que A reste constant. Ce n'est pas le cas. La différence provient de ce que les longueurs d'ondes inférieures à celle correspondant à la bande 00 sont en solvant cyclohexane plus exaltées pour le chlorure que pour l'amine. Cette exaltation provient d'une part du fait de la transition voisine de type ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (si l'on prend la nomenclature du chromophore isolé) et d'autre part du fait d'un fond résiduel qui apparaît entre les deux transitions concernées du benzène. L'intensité de ce fond résiduel est dans le cas des phénylalcoylamines très

sensible au milieu. Il est certainement constitué en partie par une transition $n_N \rightarrow \sigma^*$ difficilement isolable de la transition de type $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$.

En ce qui concerne la benzylamine, le recouvrement de la bande secondaire vers les courtes longueurs d'onde par un fond résiduel, s'il est bien marqué dans le cyclohexane, diminue très nettement avec la croissance du caractère solvatant du milieu (cyclohexane, méthanol, méthanol plus acide), du fait de la mobilisation de plus en plus efficace du doublet. Il n'y a d'ailleurs plus de transition perturbatrice en milieu acide puisque dans ce cas le doublet libre de l'azote est pleinement engagé dans une liaison. Le fait cependant que cette absorption, qui se décèle par l'intensité du fond résiduel entre les deux transitions voisines du chromophore, ne soit vraiment notable, dans le cas des phénylalcoylamines, que pour le premier terme de la série, c'est-à-dire lorsque l'azote est proche du benzène, induit à penser qu'il ne s'agit pas seulement d'une transition centrée sur l'azote et que la distance $\varphi \leftrightarrow N$ a une grande importance. La transition impliquée a sans doute un caractère de transfert de charge mettant en jeu les électrons n_N et le benzène : $n_N \rightarrow \pi^*_\varphi$. Tournon a discuté de la possibilité de tels transferts de charge pour interpréter diverses données photochimiques [2]. Il a d'ailleurs montré que de telles absorptions se produisaient dans le cas des phénylalcoylacides et qu'elles apparaissaient comme des épaulements peu marqués de la transition de type $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, en fait plutôt comme des élargissements à la base de cette transition. Dans ce cas il s'agirait, compte tenu des potentiels d'ionisation respectifs de CO_2H et de φ, d'un transfert dans le sens $\varphi \rightarrow CO_2H$ comme dans le cas de l'acide benzoïque. Pour l'aniline le caractère de transfert de charge s'exerce, rappelons le, en sens inverse.

Dans le cas des phénylalcoylamines à chaînes longues, la transition $n_N \rightarrow \sigma^*$ apparaîtrait seule. Elle serait plus faible, ou plus déplacée vers les courtes longueurs d'onde, que la transition ayant un caractère de transfert de charge. D'où un fond résiduel moins intense pour les homologues supérieurs à la benzylamine

Un phénomène similaire peut être observé pour le bromure de benzyle où la bande secondaire est totalement submergée par une absorption intense [$\varepsilon = 6500$, $\lambda = 225$ nm (solv. : cyclohexane)]. Les bromures d'alcoyle n'absorbant que vers 200 nm avec une intensité faible, on peut penser qu'il s'agit d'une transition ayant un caractère de transfert de charge mettant en jeu le brome ainsi que le système π et peut-être le solvant. D'ailleurs cette transition n'intervient plus que comme un fond résiduel pour l'homologue supérieur, car le brome est plus éloigné du noyau. Ce fond exalte les courtes longueurs d'onde puisque $\varepsilon_{max} = 215$, alors que pour l'alcool de même longueur $\varepsilon_{max} = 180$. Ceci est d'autant plus net que ε_{00} pour le bromure est de 90; alors qu'il est de 80 pour l'alcool. Le groupe OH est en effet plus électroattracteur. Pour $\varphi-CH_2-Cl$ l'absorption relevée dans le cas de l'homologue bromé n'est plus observable si ce n'est comme un fond résiduel. Elle a soit pratiquement disparu, soit se trouve fortement déplacée vers les courtes longueurs d'onde, du fait des électronégativités et potentiels d'ionisation respectifs du brome et du chlore.

Remarquons aussi que dans le méthanol, si le système B diminue par rapport à ce qu'il est dans le cyclohexane, en ce qui concerne l'amine, diminution que nous avons expliquée ci-dessus, il augmente pour le chlorure, bien que les bandes soient moins apparentes du fait du nivellement de la structure par le solvant. Cette faible exaltation n'est certainement due qu'à une interaction de la cage de solvant qui, par effet de champ, peut modifier la symétrie même du nuage π [9]. Une variation très importante de la solvatation des électrons n aurait entraîné une diminution de ε_{00} comme pour les amines. Il en est de même pour le dérivé bromé à deux méthylènes (ε_{00} passe de 90 à 95) quoiqu'à un degré moindre. En effet ε_{00}

croît peu et les bandes de B sous-jacentes à A ne parviennent pas à exalter la valeur de ε_{max} qui est précisément mesuré sur une des bandes de A. Cette faible exaltation de ε_{00} se remarque aussi nettement sur le spectre de l'alcool benzylique lorsqu'on passe du cyclohexane au méthanol puisque la valeur va de 80 à 85.

(*) Remise le 22 octobre 1979, acceptée après révision le 3 mars 1980.

[1] J. TOURNON, et M. ASHRAF EL BAYOUMI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6396.
[2] J. TOURNON et M. ASHRAF EL BAYOUMI, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 5128.
[3] J. TOURNON, E. KUNTZ et M. ASHRAF EL BAYOUMI, *Photochem. Photobiol.*, 16, 1972, p. 425.
[4] B. VIDAL, P. DECOCK et P. GOUDMAND, *Spectrochimica Acta*, 30 A, 1974, p. 317 et réf. citées.
[5] B. VIDAL et G. BASTAERT, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 21.
[6] B. VIDAL, G. BASTAERT et J. BROCARD, *Comptes rendus* 286, série C, 1978, p. 163.
[7] G. BASTAERT, B. VIDAL et J. BROCARD, *Spectrochimica Acta*, 35 A, 1979, p. 1043.
[8] D. H. AUE, H. M. WEBB et M. T. BOWERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1976, p. 311.
[9] S. BASU, dans *Advances in Quantum Chemistry*, 1, Academic Press, New York, 1964, p. 167.
[10] Nous appelons « sous-système B » l'ensemble de bandes qui apparaît lorsque le chromophore est substitué, et se superpose au système de bandes du chromophore isolé (système A). Les bandes 00 des divers produits apparaissent vers 267-268 nm selon les corps et les solvants. Le maximum qui appartient soit au système A soit à B, selon les intensités respectives des deux systèmes, se situe vers 255-265 nm.

Laboratoire de Physicochimie C2, U.E.R. de Chimie,
Université des Sciences et techniques de Lille,
59655 *Villeneuve d'Ascq Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Modification par l'éthanol des réactions de fixation du fer ferrique sur un copolymère non ionisable d'ester carboxylique, en milieu chlorhydrique.* Note (*) de **Gérard Bulvestre, Francis Vasse** et **Michel Guillou,** présentée par Georges Champetier†.

L'évolution des coefficients de distribution du fer (III) sur un copolymère non ionisable d'ester carboxylique en milieu éthanol chlorhydrique de composition variable et l'analyse de la composition interne du polymère démontrent qu'une teneur croissante d'éthanol diminue tout d'abord la cofixation d'acide chlorhydrique. L'alcool solvate ensuite en couche secondaire les composés fixés par le polymère.

By measurements of distribution coefficients of iron (III) on a non ionic acrylic ester polymer in ethanol hydrochloric media and by equilibrium polymer analysis, it appears that co-distribution with iron (III) of hydrochloric acid ion-pairs decreases first with increasing ethanol content of the liquid phase. Then a secondary solvation of internal polymer compounds by ethanol occurs at highest ethanol contents of the liquid phase.

INTRODUCTION. — Les réactions de distribution du fer ferrique entre le polymère « Hycar 4021 », constitué d'acrylate d'éthyle et d'éther vinyl-β chloroéthylique et une phase aqueuse chlorhydrique ont fait l'objet d'une précédente communication [1].

La présence d'éthanol en phase liquide modifie ces réactions. Nous exposons ci-dessous comment et dans quelles proportions.

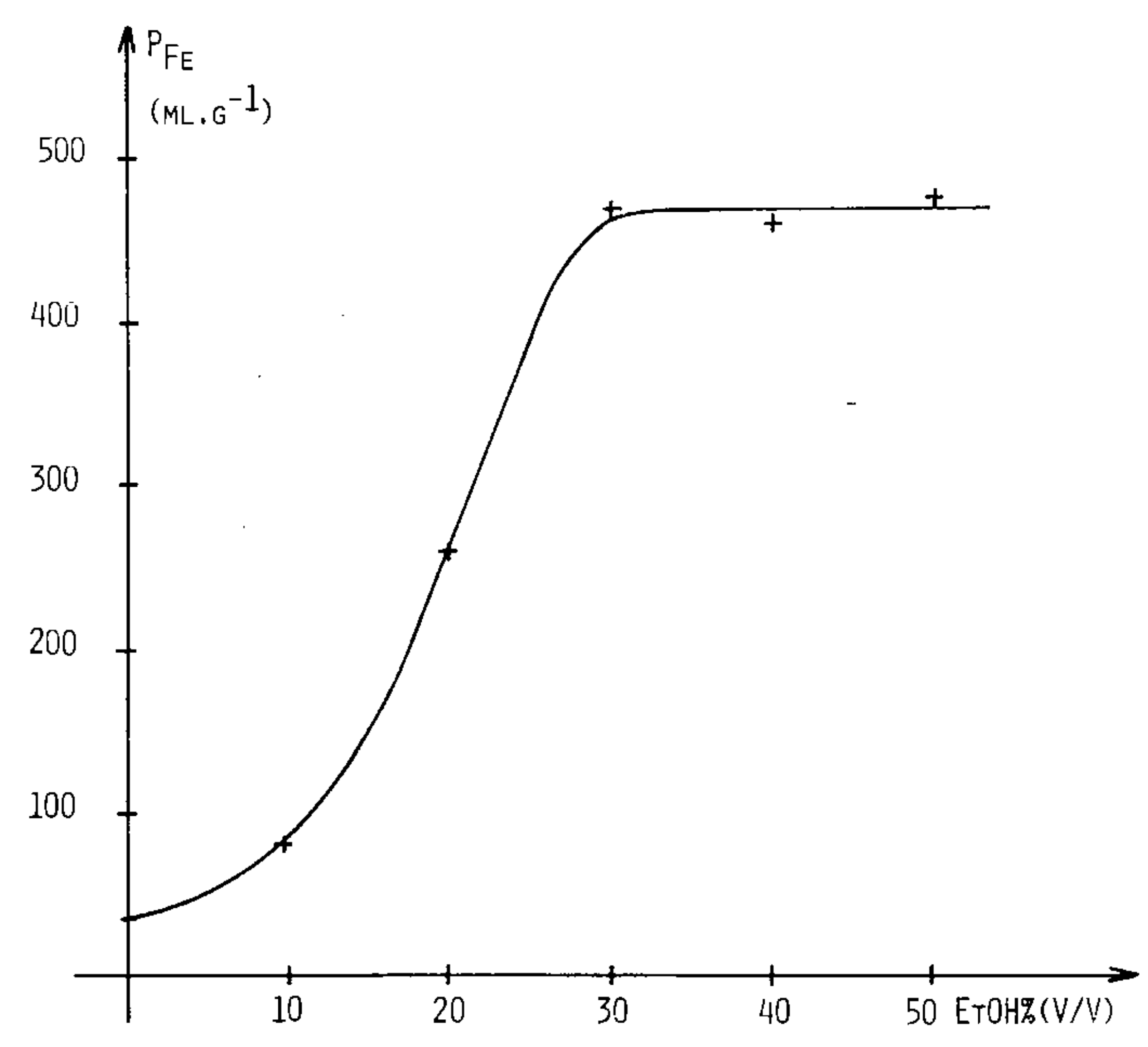


Fig. 1. — Distribution du fer (III) sur résine silice-Hycar à 8,75 % de polymère. Milieu HCl 6 M-Fe^{III}_{in} 2.10^{-4} M-EtOH.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les coefficients de distribution ont été déterminés comme précédemment [1] à l'aide de résines silice-Hycar. La figure 1 met en évidence que la distribution de traces de fer (III) sur le polymère, à acidité chlorhydrique constante, augmente fortement lorsque le taux d'éthanol croît de 0 à environ 30 % en volume. C'est effectivement la variation de la teneur en alcool qui modifie la distribution du fer (III) et non pas la variation de la concentration de l'élément en phase liquide, induite par la distribution qui en est indépendante lorsqu'il s'agit de traces (*fig.* 2). Sur celle-ci la pente de la partie linéaire caractéristique des fortes concentrations de fer (III) est de −0,5, après correction tenant compte des volumes finis des solutions.

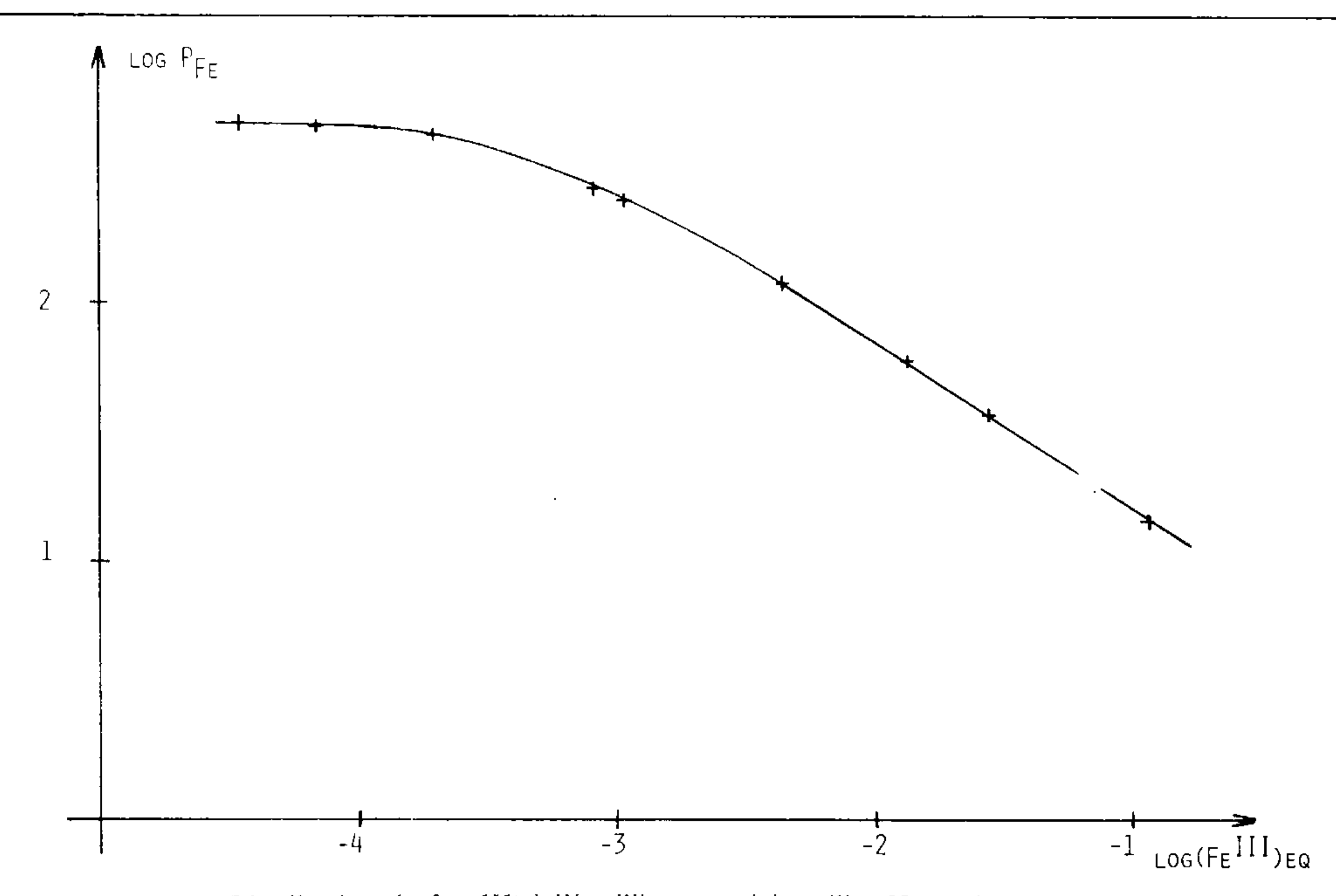


Fig. 2. — Distribution du fer (III) à l'équilibre sur résine silice-Hycar à 8,75 % de polymère. Milieu HCl 6 M-Fe^{III}-EtOH 50 % en volume.

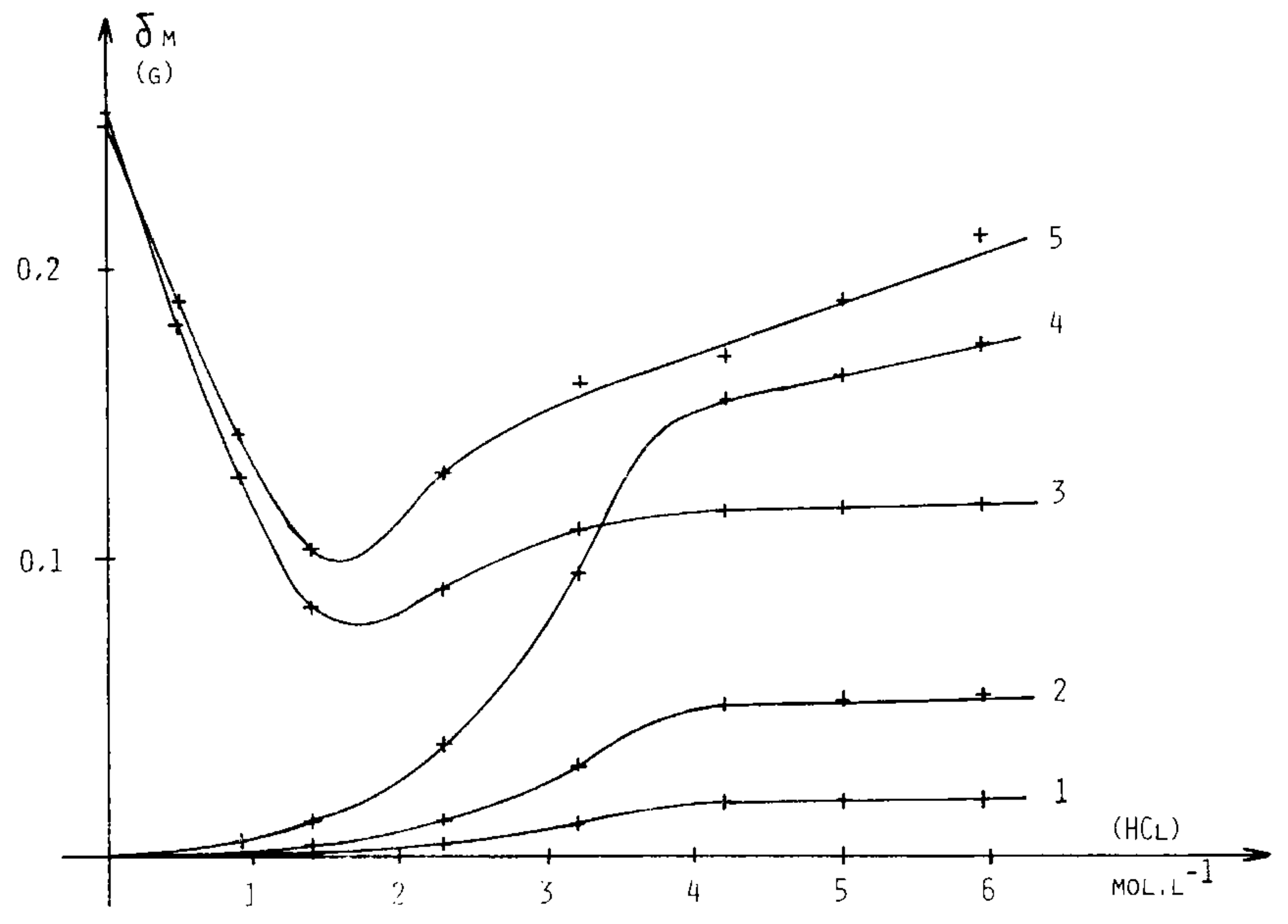


Fig. 3. — Répartition des masses de gonflement en 24 h d'un gramme de membrane « Hycar 4021 ». Milieu HCl-Fe^{III} 4.10^{-2} M-EtOH 50 % en volume. $1 = H^+ \times 10$; $2 = Fe^{III}$; $3 = H_2O$; $4 = Cl^-$; $5 = EtOH$.

La loi de variation du coefficient de distribution du fer (III) sur le polymère « Hycar 4021 » est donc identique à celle constatée expérimentalement par plusieurs auteurs ([2], [3]) lors de l'extraction liquide-liquide de l'élément par les esters organiques :

$$P_{Fe} = Q + R\,(S + TC_{Fe})^{-1/2},$$

relation dans laquelle Q, R, S et T sont des constantes.

En présence d'importantes quantités de fer (III) les variations de la teneur du polymère en toute espèce chimique à l'équilibre sont représentées sur la figure 3. Elles signifient que la distribution du fer, au moins aux acidités comprises entre 4 et 6 moles par litre, peut correspondre à l'existence dans le solide d'un composé défini de stœchiométrie : $FeCl_3$, 2 HCl, 6 H_2O, 4 EtOH.

Une autre étude met en évidence le rôle de l'éthanol sur la composition interne du polymère. La figure 4 traduit ainsi que les masses internes totale et non volatile ($FeCl_3$) croissent continûment avec le taux d'alcool en phase liquide alors que la masse volatile (HCl, H_2O, EtOH) présente un minimum à la teneur d'environ 20 % d'éthanol en volume.

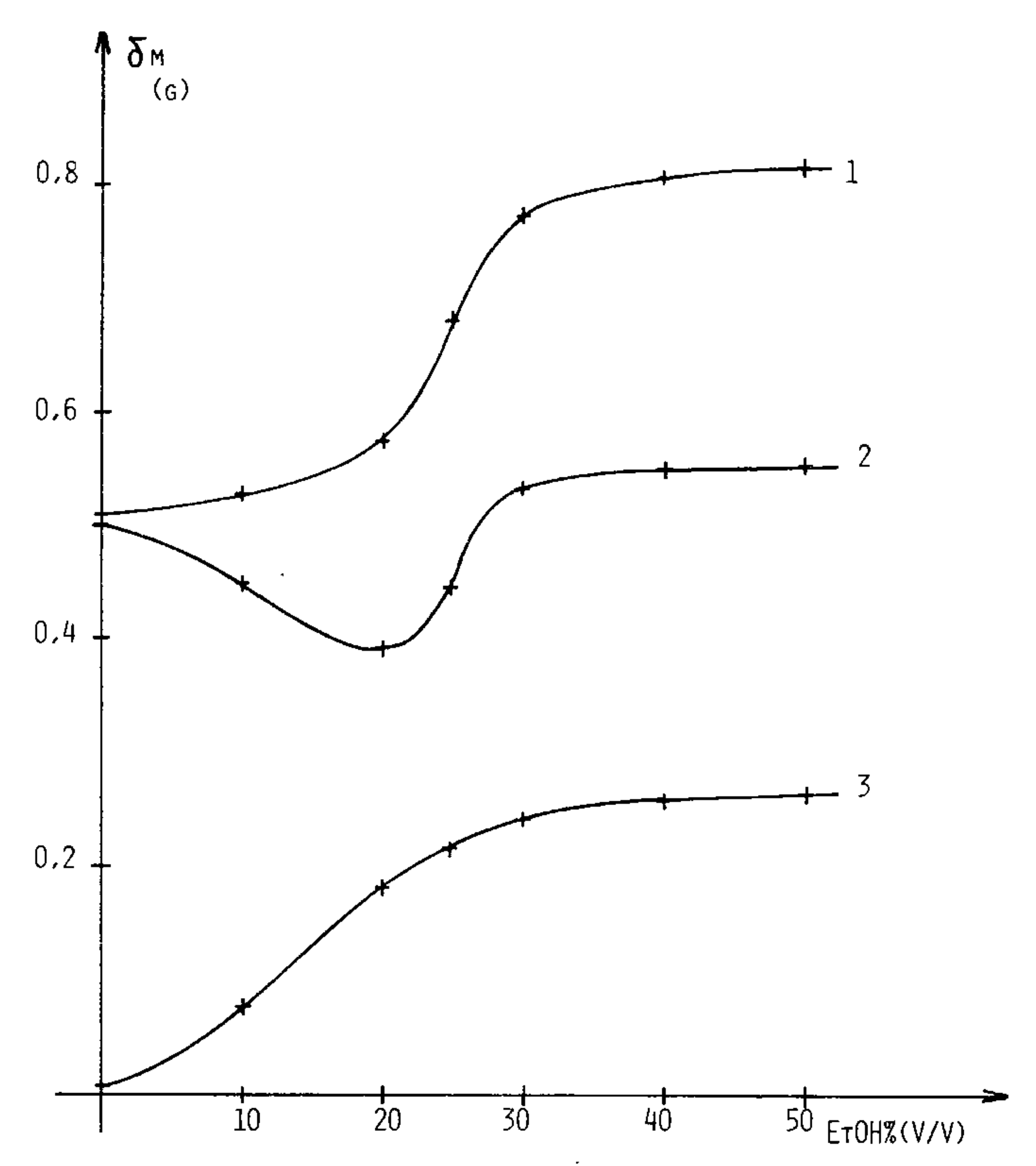


Fig. 4. — Composition interne d'une membrane « Hycar 4021 » à l'équilibre $m_0 = 0{,}430$ g; milieu HCl 6 M-Fe^{III} 3,4.10^{-2} M-EtOH. 1, masse totale; 2, masse volatile; 3, masse non volatile.

Par ailleurs des études de composition de la phase liquide démontrent qu'en milieu éthanolique 50 %, la proportion des paires d'ions $H^+ FeCl_4^-$ et la distribution ne deviennent importantes qu'aux acidités chlorhydriques supérieures à 2 moles par litre. De même en milieu chlorhydrique 6 M la teneur en acide tétrachloroferrique et la distribution du fer croissent conjointement aux teneurs en alcool supérieures à 20 % en volume.

Réactions de distribution. — En milieu éthanol-chlorhydrique (50 % en volume, 6 M) la distribution de traces de fer (III) dont la concentration en phase liquide à l'équilibre est inférieure à $10^{-3,5}$ M est indépendante de cette concentration et correspond à la réaction

$$(a) \qquad H^+(H_2O)_3(EtOH)_2\,FeCl_4^- \leftrightarrows \overline{Fe},$$

dont la constante d'équilibre est :

$$K_{PM} = \frac{(\overline{Fe}).\bar{\gamma}}{|H^+(H_2O)_3(EtOH)_2\,FeCl_4^-|.\gamma}.$$

Le rapport $K_{PM}/\bar{\gamma}$ a la valeur $2{,}7.10^2\,ml.g^{-1}$ [4]. Aux teneurs de fer en solution supérieures à $10^{-2,5}$ M la distribution de l'élément est fonction de sa concentration et ne fait intervenir qu'une paire d'ions chlorhydrique solvatée :

(*b*) $$H^+(H_2O)_3(EtOH)_2\,FeCl_4^- + H^+(H_2O)_3(EtOH)_2\,Cl^- \leftrightarrows \overline{Fe}.$$

Si la concentration du fer (III) en solution est comprise entre $10^{-3,5}$ et $10^{-2,5}$ M, les deux réactions (*a*) et (*b*) ont lieu et il est difficile de déterminer la proportion de chacune d'elles.

En milieu chlorhydrique 6 M dépourvu d'éthanol, à teneur élevée et constante de fer, il a été établi [1] qu'il y a co-fixation d'une paire d'ions d'acide tétrachloroferrique et de deux paires d'ions chlorhydriques trihydratées. A acidité identique quand le taux d'éthanol croît de 0 à 20 % en volume il y a perte progressive d'une paire d'ions chlorhydrique trihydratée.

La réaction devient, à la teneur de 20 % :

(*c*) $$H^+(H_2O)_3\,FeCl_4^- + H^+(H_2O)_3\,Cl^- \leftrightarrows \overline{Fe}.$$

Enfin entre 20 et 35 % d'éthanol une solvatation secondaire progressive par l'alcool des protons hydratés impliqués dans la réaction (*c*) donne, au-delà de 35 %, la réaction (*b*).

Conclusion. — Les réactions de distribution du fer ferrique entre le polymère « Hycar 4021 » et une phase éthanol-chlorhydrique sont analogues à celles qui caractérisent l'extraction liquide-liquide de l'élément par les esters organiques. Elles font intervenir, comme en milieu chlorhydrique aqueux, des paires d'ions des acides tétrachloroferrique et chlorhydrique.

La solvatation secondaire par l'éthanol des espèces impliquées ne se manifeste qu'aux teneurs d'éthanol supérieures à 20 % en volume.

(*) Remise le 15 octobre 1979, acceptée après révision le 18 février 1980.

[1] G. Bulvestre, M. Gouet, F. Vasse et M. Guillou, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 189
[2] J. Saldick, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 500.
[3] R. M. Diamond, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 69.
[4] G. Bulvestre, *Doctorat d'État*, Paris-Val-de-Marne, 1979.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des Matériaux, Université Paris-Val-de-Marne, 94010 *Créteil Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Fluorescence de l'europium dans les oxyhalogénures des terres rares.* Note (*) de **Jorma Hölsä, Pierre Porcher, Lauri Niinistö** et **Paul Caro,** Correspondant de l'Académie.

On a observé à 300, 77 et 4,2 K les spectres de fluorescence de l'ion europium trivalent dopant les oxyhalogénures des terres rares LnOX (Ln=Y, La, Gd; X=Cl, Br). Le nombre de raies observées pour chaque transition permet de confirmer la symétrie ponctuelle C_{4v} du site occupé par la terre rare. L'évolution de la position des niveaux Stark en fonction du cation d'accueil et de l'anion donne des informations sur l'effet néphélauxétique et sur la force des paramètres de champ cristallin. En outre, la transition « interdite » $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ présente une intensité importante, également variable en fonction de la matrice.

Fluorescence spectra of the Eu^{3+} ion embedded in rare earth oxyhalides LnOX (Ln=Y, La, Gd; X=Cl, Br) have been obtained at 300, 77 *and* 4.2 *K. The number of lines observed for each transition is compatible to the one allowed by the C_{4v} point site symmetry predicted by crystallography. Positions of Stark levels have been analyzed in terms of nephelauxetic effect and strength of the crystal field parameters, versus host cation and anion. Moreover, the so-called "forbidden" transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ exhibits a strong intensity, also varying versus the matrix.*

Les méthodes de synthèse et la structure des différents oxyhalogénures des terres rares ont fait l'objet de nombreuses études [1]. Malgré cela, seuls Blasse et Bril [2] ainsi que Struck et Fonger [3] ont analysé quelques points particuliers des propriétés spectroscopiques des ions de terres rares dans ces matériaux. On a donc entrepris l'étude systématique de ces matrices dopées par différents ions de terres rares. Cette Note en présente les premiers résultats.

Les poudres polycristallines d'oxyhalogénures de terres rares ont été préparées selon une réaction dans l'état solide que certains d'entre nous ont étudiée par ailleurs ([4], [5]) :

$$Ln_2O_3+2\,NH_4X \rightarrow 2\,LnOX+2\,NH_3+H_2O.$$

Dans le but d'étudier la fluorescence de l'ion Eu^{3+}, nous avons dopé les matrices à 1, 2,5 et 5 %.

Tous les oxyhalogénures LnOX (Ln=Y, La−Er) sont isomorphes, avec une structure quadratique de type PbFCl (groupe d'espace $P\,4/n\,m\,m$, Z=2). Les paramètres de maille sont indiqués dans le tableau I. La structure est lamellaire, charpentée par des couches du cation complexe $(LnO)_n^{n+}$ de symétrie quaternaire, entre lesquelles viennent s'insérer des plans d'ions halogène [6]. Ce modèle structural classique est celui que l'on rencontre pour un grand nombre d'oxysels de terres rares. La symétrie du site ponctuel occupé par la terre rare est C_{4v}.

TABLEAU I

Paramètres de maille des différents oxyhalogénures des terres rares.
D'après la référence [1].

LnOX	*a* (Å)	*c* (Å)	V (Å³)
LaOCl	4,119	6,883	116,8
GdOCl	3,950	6,672	104,1
YOCl	3,903	6,597	100,5
LaOBr	4,145	7,359	126,4
GdOBr	3,895	8,116	123,1
YOBr	3,838	8,241	121,4
LaOI	4,144	9,126	156,8
YOI	3,93	9,20	142,1

Les spectres de fluorescence de l'ion Eu^{3+} ont été obtenus par excitation ultraviolette. Ils ont été analysés à 300, 77 et 4,2 K par l'intermédiaire d'un monochromateur « Jarrell-Ash » de 1 m de distance focale. Dans la gamme d'analyse — entre 430 et 700 nm — la fluorescence de l'europium provient des transitions $^5D_{0-3} \rightarrow {}^7F_{0-6}$. On a relevé plus d'une centaine de transitions entre niveaux Stark pour chaque composé. Toutes les raies sont fines à basse

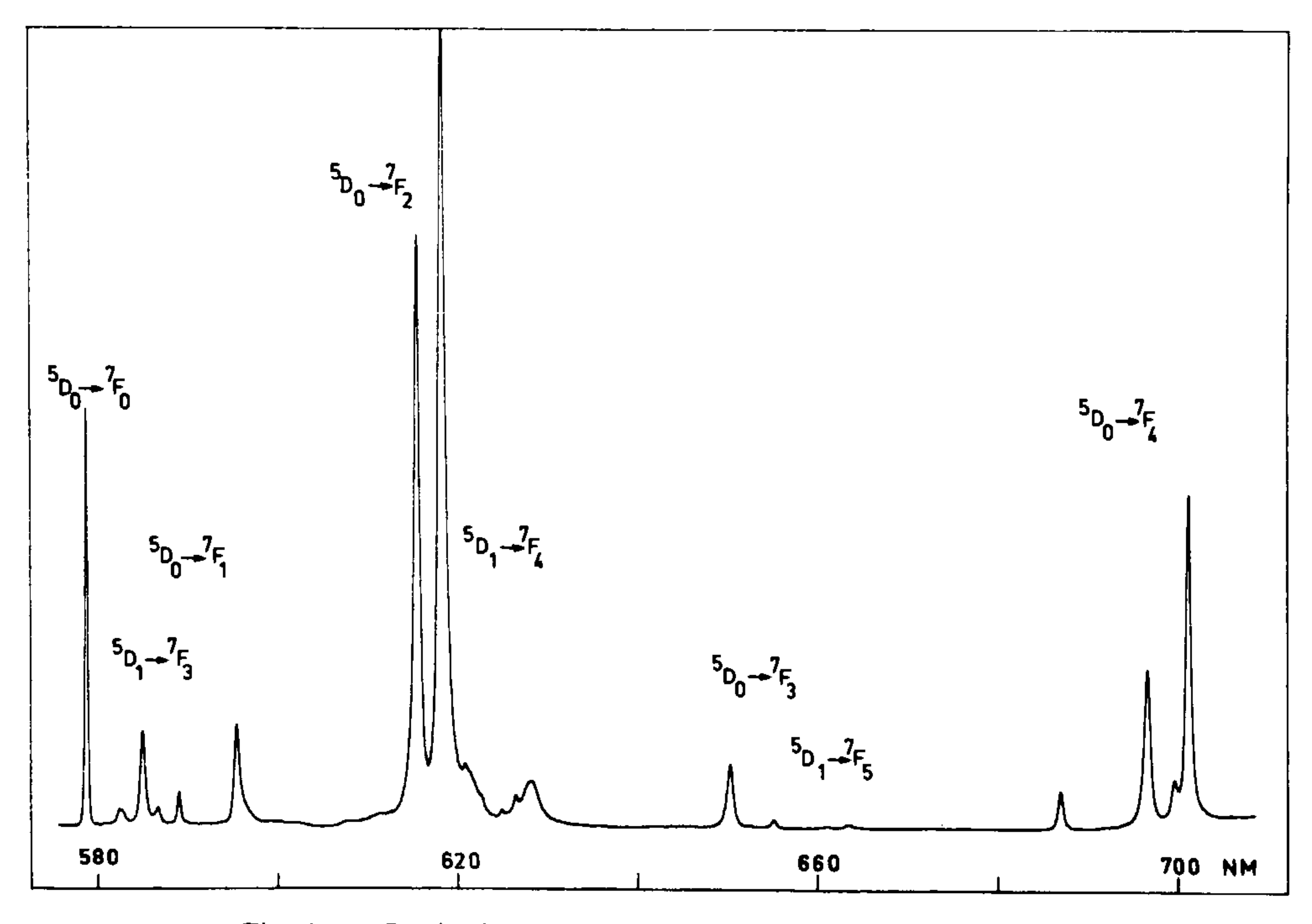


Fig. 1. — Partie du spectre de fluorescence de LaOCl : Eu^{3+}.

température, avec une largeur à mi-hauteur inférieure à 1 Å. Les raies les plus intenses sont celles ayant $^5D_0$ comme niveau émetteur.

Dans le cas de l'europium, l'identification des transitions est relativement simple car les transitions sont situées dans des zones isolées (*fig.* 1), et le problème du recouvrement de longueurs d'onde pour des transitions ayant des niveaux émetteurs différents ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ avec $^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ avec $^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ avec $^5D_1 \rightarrow {}^7F_5$, ... par exemple) est résolu assez facilement par des mesures à des températures différentes, ce qui modifie les populations des niveaux Stark, ainsi que les probabilités de déexcitation non radiative des niveaux, donc les intensités relatives des transitions.

TABLEAU II

Nombre de raies théoriques et observées pour les principales transitions de LnOX : Eu^{3+}

$^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$	Nombre de raies théorique	Nombre de raies observée	Nature de la transition
$^7F_0$	1	1	D.E.
$^7F_1$	2	2	D.M.
$^7F_2$	2	2	D.E.
$^7F_3$	2	2	D.E.
$^7F_4$	4	4	D.E.

A partir des différentes règles de sélection de la théorie des groupes et des transitions électroniques, on a pu noter (tableau II) une bonne concordance entre le nombre de raies observées et le nombre autorisé pour un site ponctuel de symétrie C_{4v}. Cependant, dans le cas de GdOCl et YOCl, la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ne présente que trois raies, ce que nous attribuons à une dégénérescence accidentelle des niveaux, que le calcul devra simuler effectivement lors de la détermination des paramètres du champ cristallin.

L'éclatement du niveau $^7F_1$ sous l'effet du champ cristallin est relativement grand, ce qui implique un paramètre B_0^2 de valeur absolue importante. L'éclatement, donc $|B_0^2|$, croît avec le rayon ionique : de 192 (225) cm^{-1} pour YOCl (YOBr) à 295 (346) cm^{-1} pour LaOCl (LaOBr) (*fig.* 2 *a*). On remarque également que les paramètres de champ cristallin sont

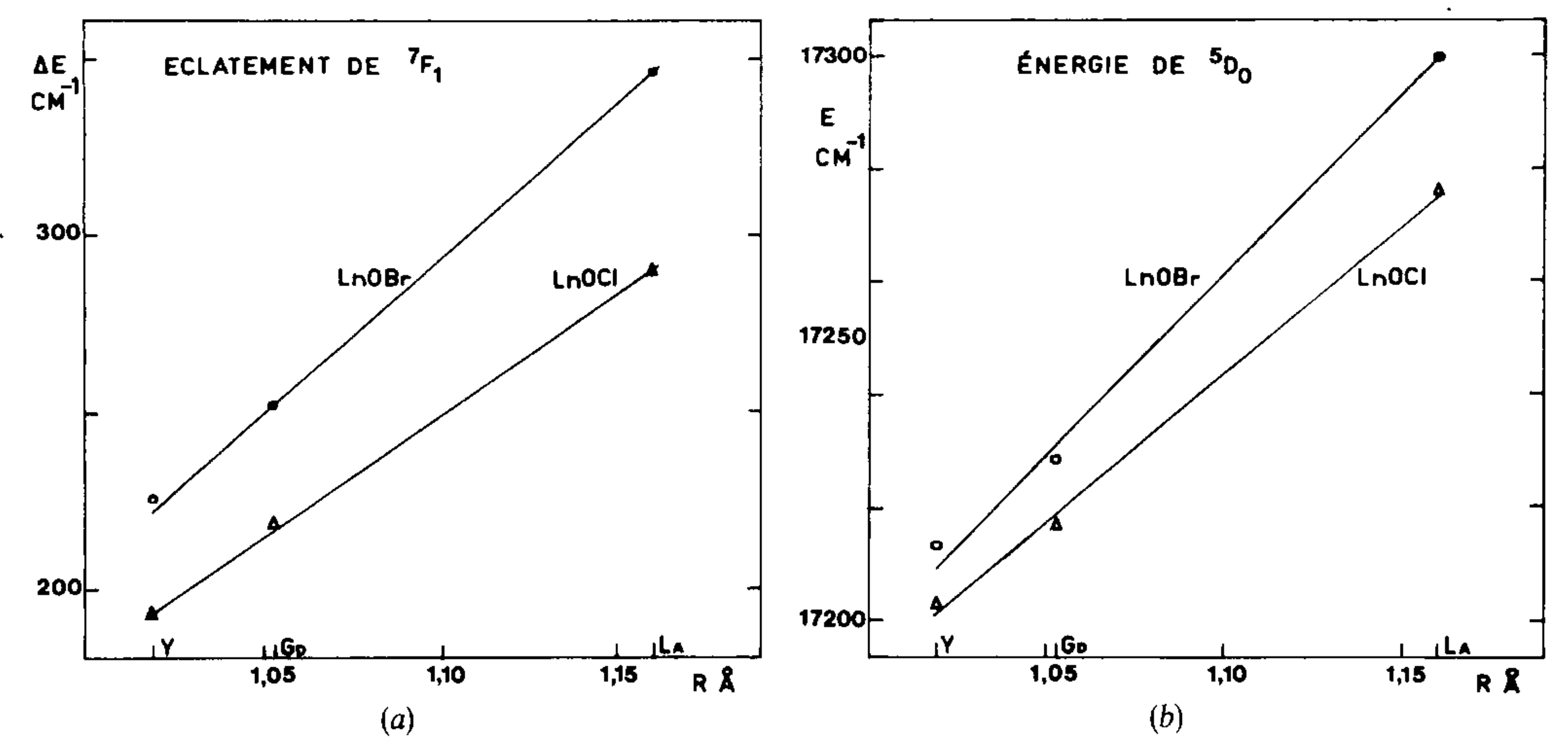


Fig. 2. – *a* et *b*. Évolutions de l'éclatement de $^7F_1$ et de la position de $^5D_0$ en fonction du rayon ionique de la terre rare d'accueil.

plus forts pour les oxybromures que pour les oxychlorures. Ces différentes évolutions ne sont pas explicables dans un modèle simplement électrostatique du champ cristallin, qui conduirait à une évolution en sens inverse, avec une amplitude beaucoup plus faible. Il semble donc que la polarisabilité des anions entourant l'atome central ait un effet non négligeable ([7]-[9]).

La position du niveau $^5D_0$ et le barycentre des autres niveaux ^5D_J sont plus hauts dans l'échelle d'énergie pour le cation de rayon ionique plus grand (La^{3+}) (*fig.* 2 *b*). Les facteurs qui gouvernent la position du niveau $^5D_0$ et sa variation dans les matrices isomorphes sont complexes [10]. Il y a à la fois des effets « ion libre », c'est-à-dire touchant les paramètres de Racah (ou les intégrales de Slater) de la configuration et aussi, peut être, des effets de champ cristallin si les paramètres sont forts. Il est difficile de simuler l'action du champ cristallin sur la position du niveau $^5D_0$ car, du fait de la dégénérescence élevée de $4f^6$ (3003), on est obligé d'utiliser des matrices tronquées. On remarque cependant qu'ici l'abaissement de $^5D_0$ s'accompagne d'une diminution importante du paramètre de champ cristallin de rang 2. Dans l'échelle « néphélauxétique » formée pour les composés d'europium à partir de la position du niveau $^5D_0$ [10] l'oxychlorure LaOCl et surtout l'oxybromure LaOBr figurent parmi les composés pour lesquels la valeur est la plus élevée. Par contre le niveau $^2P_{1/2}$ de la configuration $4f^3$ (Nd^{3+}) est, pour ces mêmes matériaux, considérablement abaissé. L'abaissement du niveau $^2P_{1/2}$ correspond à un abaissement simultané des deux intégrales de Slater F_2 et F_4. La position élevée de $^5D_0$ indique que pour les oxyhalogénures F_2 est

beaucoup plus abaissée que F_4 car un calcul « atome libre » pour $4f^6$ montre que l'abaissement de F_2 seule fait remonter le niveau $^5D_0$ dans l'échelle d'énergie. Le point intéressant serait de savoir s'il existe une corrélation entre l'abaissement de F_2 et la valeur élevée de B_0^2. Malheureusement il faut, pour déterminer la part réciproque des deux effets dans $4f^6$, travailler sur une matrice de grande taille supérieure à 300 × 300. Les résultats présentés ici forment une base expérimentale pour un tel travail.

TABLEAU III

Variation des intensités des principales transitions de Eu^{3+} dans les oxyhalogénures (77 K)

	$\frac{^5D_0 \rightarrow {}^7F_0}{^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$	$\frac{^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$
LaOCl	1,1	7,1
GdOCl	0,3	4,5
YOCl	0,2	4,0
LaOBr	1,2	3,7
GdOBr	0,2	1,5
YOBr	0,1	1,1

Les intensités relatives des raies du spectre montrent que les transitions de nature dipolaire électrique sont plus intenses que celle de nature dipolaire magnétique, contrairement à d'autres composés, plus ioniques, où elles sont d'importance comparable ([11], [12]). Ce phénomène suppose un plus grand mélange entre les états de la configuration fondamentale $4f^N$ de la terre rare avec des états appartenant à des configurations de parité opposée ($4f^{N-1}\,5d$ par exemple), par l'intermédiaire de la partie impaire de l'opérateur du champ cristallin. Afin de montrer l'évolution des intensités le long de la série, nous avons reporté les intensités relatives par rapport à la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (tableau III). L'intensité de cette transition est exactement calculable, si l'on connaît les fonctions d'onde. Elle sert en outre de référence le long de la série puisqu'elle peut être considérée en bonne première approximation, comme indépendante du champ cristallin, seulement fonction de l'indice de réfraction du composé ([11], [13]). La transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a une intensité évoluant entre les rapports 1 et 7, ce qui montre une grande variabilité des paramètres d'intensité $B_{\lambda kq}$ d'ordre $k = 1$ et 3. La transition « interdite » $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est d'une intensité nettement inhabituelle (*fig.* 1) et évolue aussi considérablement le long de la série des composés étudiés. Cette transition, lorsqu'elle est autorisée par la théorie des groupes, est théoriquement interdite au premier ordre par les règles des transitions électroniques. En fait, on peut l'observer à cause du phénomène de mélange J (J-mixing) [13], qui conduit à l'apparition de composantes $^7F_{JM}$ dans la fonction d'onde $|{}^7F_{00}\rangle$. Les composantes les plus importantes sont $^7F_{20}$ et $^7F_{40}$ et l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est directement fonction du degré de mélange. Ce mélange est lui-même fonction de B_0^2 et plus ce paramètre est élevé, plus l'intensité est grande. Dans le cas étudié, on observe effectivement une évolution de l'intensité de $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ allant dans le même sens que l'éclatement de $^7F_1$ dont B_0^2 est le principal responsable.

Les résultats présentés ici serviront de point de départ à un traitement phénoménologique des paramètres de champ cristallin pairs et impairs d'ions $4f^N$ dans les oxyhalogénures de terres rares.

(*) Remise le 3 mars 1980.

[1] D. BROWN, *Halides of Lanthanides and Actinides*, 1968, John Wiley, ainsi que les références citées dans cet ouvrage.

[2] G. BLASSE et A. BRIL, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 2579.

[3] W. H. FONGER et C. W. STRUCK, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 6364.

[4] J. HÖLSÄ, M. LESKELÄ et L. NIINISTÖ, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 1403.

[5] J. HÖLSÄ et L. NIINISTÖ, *Thermochim. Acta* (sous presse).

[6] P. CARO, *J. Less Common Metals*, 16, 1968, p. 367.

[7] B. R. JUDD, *J. Chem. Phys.*, 70, 1979, p. 4830.

[8] M. FAUCHER, J. DEXPERT-GHYS et P. CARO, *Phys. Rev. B.* (sous presse).

[9] D. H. TEMPLETON et C. H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6069.

[10] P. CARO, O. BEAURY et E. ANTIC, *J. Phys.* 37, 1976, p. 671.

[11] P. PORCHER et P. CARO, *J. Chem. Phys.*, 68, 1978, p. 4176.

[12] P. PORCHER et P. CARO, *J. Chem. Phys.*, 68, 1978, p. 4183.

[13] P. PORCHER et P. CARO, *J. Luminescence* (sous presse).

J. H. et L. N. : *Helsinki University of Technology, Department of Chemistry, Laboratory of Inorganic Chemistry, Otakaari* 1, *Otaniemi*, SF-02150 *Espoo* 15, *Finlande*,

P. P. et P. C. : *Laboratoire des Éléments de Transition dans les Solides, E.R.* 210 *du C.N.R.S.*, 1, *place Aristide-Briand*, 92190 *Meudon-Bellevue*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction ionique du chlore sur les oléfines ramifiées. Synthèse de dérivés chlorés allyliques.* Note (*) de **Jérôme Weill, Jacques Garapon** et **Bernard Sillion,** présentée par Henri Normant.

L'action du chlore à 0°C dans CCl_4 sur les oléfines ramifiées est étudiée. Les réactions d'addition et d'addition-élimination sont simultanées et quasi instantanées : la seconde étant largement majoritaire, on obtient avec une bonne sélectivité et de bons rendements des oléfines chlorées en position allylique.

The action of chlorine at 0°C in CCl_4 is studied : addition and addition-elimination occur simultanely and very quickly : the addition-elimination process is predominant leading to allylic chlorides with good selectivity and with good yield.

Pour la préparation de dérivés chlorés allyliques à partir d'une oléfine, on ne dispose que de réactifs radicalaires [1] souvent délicats à obtenir et manipuler [2], de sélectivité médiocre surtout si les oléfines sont ramifiées [3].

Or quelques exemples de chloration d'oléfines ramifiées (isobutène [4], tri-tétraméthyl éthylène, méthyl-2 butène-1 [5]) dans des conditions ioniques aprotiques par le chlore ont été rapportés permettant la synthèse d'une oléfine chlorée allylique avec une sélectivité excellente due au mécanisme d'addition-élimination de la réaction [4].

Le cas du méthyl-2 butène-2 (triméthyl éthylène) est à cet égard révélateur : par chloration radicalaire on obtient un mélange de composés [3] [équation (1)] alors que la réaction ionique par le chlore ne conduit qu'à un seul isomère monochloré avec un excellent rendement [5] [équation (2)] ([1]).

```
                                                                               Cl
                  CH3     tBuOCl              CH3                              |
eq.1 : CH3-C=C<         -------->  CH2=CH-C<--Cl    CH3-CH=C-CH2-Cl   CH3-CH-C=CH2
                  CH3                         CH3           |                  |
                                                           CH3                CH3

                                     5             (Z ou E)  14,5             22,5
                                                   (E ou Z)  58
                                   Cl
                  CH3     Cl2      |
eq.2 : CH3-CH=C<        ------>  CH3-CH-C=CH2
                  CH3                   |
                                       CH3
                                  100
```

Désirant obtenir des modèles de poly-isobutène chloré (oléfines I et II) il nous a paru intéressant d'approfondir cette réaction insuffisamment étudiée [6] dans le cas des oléfines ramifiées.

Pour chaque oléfine N, la sélectivité en produit de monochloration Na et Nb ainsi que les rendements en produits monochlorés Na + Nb et en produits dichlorés Nc et Nd ont été déterminés par $RMN\,^1H$, chromatographie gazeuse et couplage chromatographie gazeuse spectrométrie de masse.

Après divers essais, les conditions conduisant au rendement maximal en produit chloré allylique sont les suivantes : à 0,1 mole d'oléfines dissoutes dans 800 cm^3 de tétrachlorure de carbone maintenu à 0°C on ajoute, à l'abri de la lumière, en 30 mn une solution de 0,095 mole de chlore dans 150 cm^3 de tétrachlorure de carbone. A la fin de l'addition la phase organique est lavée, séchée sur chlorure de calcium, le solvant est évaporé et les produits distillés : le rendement en produit monochloré isolé est de l'ordre de 70 %.

TABLEAU [1]

Nc, produit dichloré par addition (formule brute $C_n H_{2n}Cl_2$); Nd, produit dichloré par deux additions-éliminations successives (formule brute $C_n H_{2n-2} Cl_2$); *, les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil « Hitachi Perkin Elmer » 60 MHz, le produit étant en solution dans le tétrachlorure de carbone avec le TMS comme référence interne. Seul le spectre de la partie allylique est décrit.

Oléfine N	Oléfine monochlorée majoritaire Na	Oléfine monochlorée minoritaire Nb	% Na+Nb	% Nc	% Nd	RMN ^1H : Na δ ppm *
I $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$	Ia 100 $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH(Cl){-}C({=}CH_2)CH_3$ É (Ia) : 44°C/20 mmHg		94	2	4	4,15 (s, 1H) : CH–Cl 4,85 (s, 2H) : =CH₂
II $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}C({=}CH_2)CH_3$	IIa 95 $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}C(CH_2Cl){=}CH_2$	IIb (Z+E) 5 $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH{=}C(CH_2Cl)CH_3$	92	5	3	4 (s, 2H) : –CH₂Cl 4,9 (s, 1H) 5,25 (s, 1H) } = CH₂
	É (IIa + IIb) : 35°C/6 mmHg					
III $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}C({=}CH_2)CH_3$	IIIa 100 $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}C(CH_2Cl){=}CH_2$ É (IIIa) : 133°C/760 mmHg		90	8	2	4 (s, 2H) : –CH₂–Cl 5 (s, 1H) 5,1 (s, 1H) } = CH₂
IV $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$	IVa 100 $CH_3CH_2CH_2CH_2{-}CH(Cl){-}C({=}CH_2)CH_3$ É (IVa) : 55°C/20 mmHg		87	13	0	4,2–4,4 (m, 1H) : –CHCl– 4,8 (s, 1H) 4,9 (s, 1H) } = CH₂
V $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$	Va 100 $CH_3CH_2CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH(Cl){-}C({=}CH_2)CH_3$ É (Va) : 33°C/1,2 mmHg		95	2	3	4,25 (s, 1H) : –CHCl 4,9 (s, 2H) = CH₂
VI $C_6H_5{-}CH{=}C(CH_3)_2$	VIa 100 $C_6H_5{-}CH(Cl){-}C({=}CH_2)CH_3$ É (VIa) : 60°C/1 mmHg		91	9	0	4,9 (s, 1H) 5,1 (s, 1H) } = CH₂ 5,4 (s, 1H) : –CHCl
VII $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$	VIIa 75 $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH(Cl){-}C({=}CH_2){-}CH{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$	VIIb (Z+E) 25 $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH(Cl){-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$	95	2	3	4 (s, 1H) : –CHCl– 5,1 (s, 1H) 5,3 (s, 1H) } = CH₂
	É (VIIa + VIIb) : 39–41°C/0,08 mmHg					
VIII $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}CH_2)CH_3$	VIIIa 85 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2{-}C({=}CH_2)CH_2Cl$	VIIIb (Z+E) 15 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2Cl$	90	10	0	4 (s, 1H) : –CH₂Cl 4,9 (s, 1H) 5,05 (s, 1H) } = CH₂
	É (VIIIa + VIIIb) : 75°C/40 mmHg					

L'ensemble des résultats et des produits est reporté dans le tableau.

On peut faire les constatations suivantes : les produits de monochloration sont largement majoritaires (plus de 85 % de rendement). Lorsque l'oléfine est interne, substituée par deux méthyles (I, IV, V, VI), un seul produit monochloré à double liaison externe est formé. Lorsque l'oléfine est terminale, le produit mono-chloré allylique à double liaison externe (II *a*, VIII *a*) est largement prépondérant (sélectivité supérieure à 85 %).

Dans le cas de III où il n'y a pas possibilité simple de formation de double liaison interne, on n'observe qu'un seul produit mono-chloré III *a* sans migration de méthyle contrairement à ce qui est observé dans la chloration du di-terbutyl-éthylène [7].

Les produits dichlorés, en quantité très faible (rendement inférieur à 15 %) proviennent essentiellement de l'addition simple sur la double liaison et pour très peu (et uniquement si la chaîne principale est très ramifiée I, II, III, V, VII) d'une deuxième réaction d'addition-élimination ce qui s'explique par la très faible vitesse de chloration d'une oléfine chlorée [7].

Des prélèvements en cours d'addition à 25, 50, 75, 100 % de conversion analysés par RMN indiquent que, par exemple pour III, le rapport III *a*/III *c* est constant, et que la somme III *a* + III *c* est égale à la quantité de chlore ajouté ce qui indique que les réactions d'addition-élimination et d'addition sont des réactions simultanées compétitives quasi instantanées. Des observations identiques ont été faites pour les autres oléfines.

L'ensemble de ces résultats met en évidence que la réaction d'addition-élimination du chlore sur les oléfines ramifiées dans les conditions ci-dessus est une méthode préparative sélective de dérivés halogénés allyliques contrairement à ce qui était généralement admis [7].

(1) Les chiffres indiqués dans les équations (1) et (2) et dans les colonnes Na et Nb se rapportent à la sélectivité en isomère mono-chloré et non au rendement global.

(*) Remise le 15 octobre 1979, acceptée après révision le 10 mars 1980.

[1] I. A. Silberg dans *Methodum Chimicum*, 1, 1977, partie A, p. 269, Academic Press.
[2] N. Rabjohn dans *Organic Syntheses Col.*, 4, 1963, p. 125, J. Wiley.
[3] C. Walling et W. Thaler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3877.
[4] W. Reeve, D. H. Chambers et C. S. Prickett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1953, p. 5369.
[5] M. L. Poutsma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4285.
[6] P. B. D. de La Mare dans *Electrophilic Halogenation*, 1976, p. 73, Cambridge University Press.
[7] G. H. Schmitt et D. G. Garatt dans S. Pataï, *The Chemistry of Double-Bonded Fonctionnal Groups* sup A, 1977, partie 2, p. 754, J. Wiley.

Institut français du Pétrole,
Direction de Recherche « Synthèse organique »,
C.E.D.I., B.P. n° 3, 69390 *Vernaison.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Photo-attachement d'hydrocarbures aliphatiques au phénanthrène en milieu rigide à 77 K sous irradiation ultraviolette.* Note (*) de **Michel Lamotte, René Lapouyade, Josette Pereyre** et **Jacques Joussot-Dubien,** Correspondant de l'Académie.

Le phénanthrène incorporé dans le méthyl cyclohexane vitreux, congelé à 77 K, ou dans le cyclohexane cristallisé et dispersé dans l'azote liquide, donne lieu, sous irradiation à 253,7 nm,à la formation de composés d'addition des molécules du solvant sur le noyau phénanthrénique.

Phenanthrene incorporated in glassy methyl cyclohexane cooled to 77 K or in frozen crystalline cyclohexane dispersed in liquid nitrogen gives rise, upon irradiation at 253.7 nm, to addition products of solvent molecules to phenanthrene.

L'excitation lumineuse des hydrocarbures aromatiques polynucléaires dans des matrices rigides à basse température a été largement étudiée. Ce sont surtout les phénomènes de photo-ionisation ou de photosensibilisation qui ont retenu l'attention des auteurs ([1], [2], [3]). A l'exception du benzène ([4], [5]), l'aptitude des composés aromatiques polynucléaires à arracher, à basse température, un atome d'hydrogène à un solvant hydrogéné n'a jamais été établie. En fait, la photoréduction d'un aromatique n'a été observée, jusqu'à présent, qu'avec les amines [6] ou des alcools particulièrement réactifs [7] et seulement à température ordinaire.

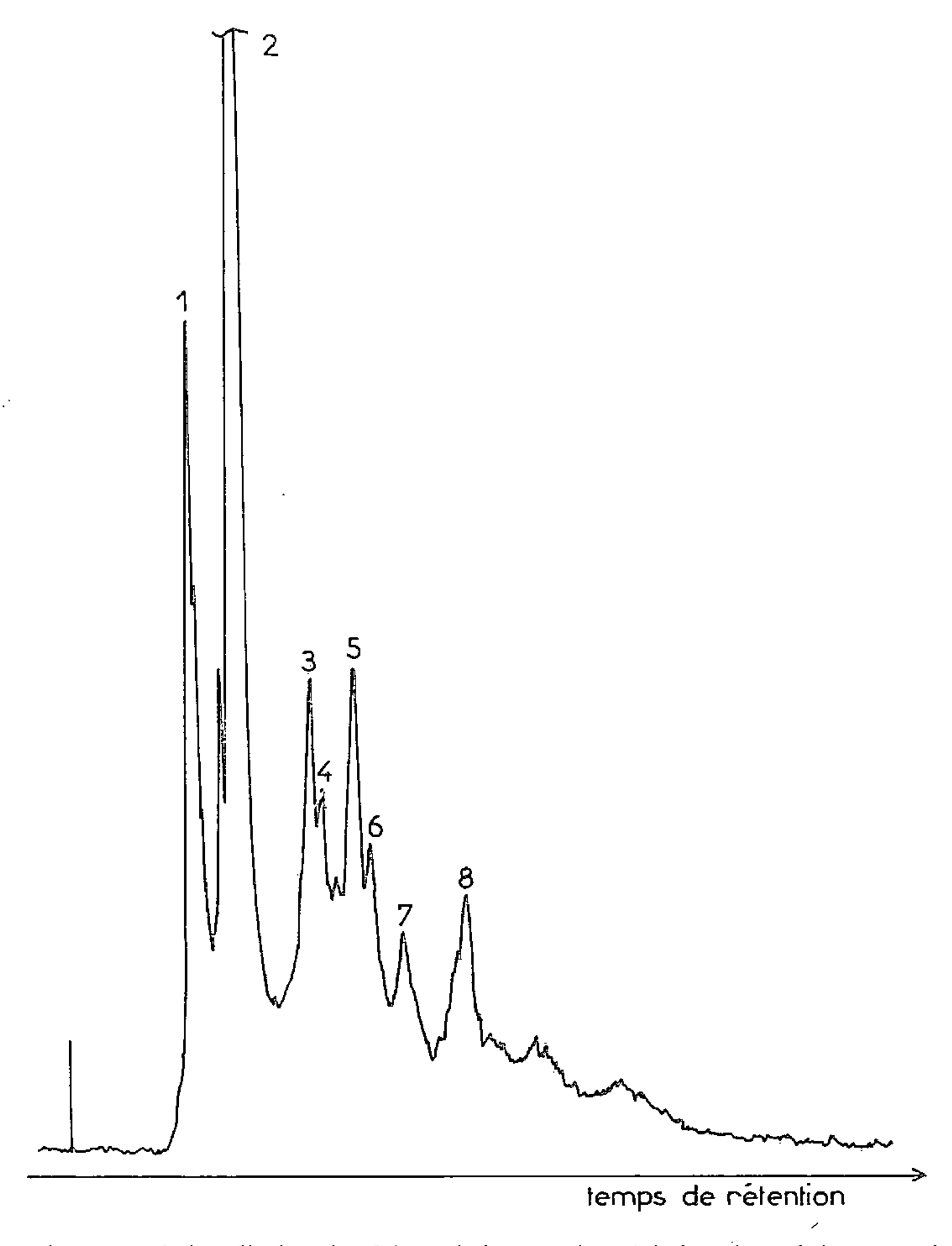
Récemment, nous avons observé par spectrométrie d'émission que l'irradiation par une lumière ultraviolette de nombreux hydrocarbures aromatiques dissous dans l'heptane, le méthyl cyclohexane ou l'alcool isopropylique, à 77 K, conduit à la disparition du soluté [8]. Simultanément, en suivant l'évolution du système par spectrométrie d'absorption, on voit apparaître de nouvelles bandes d'absorption. Dans le cas du naphtalène et du pyrène, certaines de ces nouvelles bandes, que l'on ne retrouve pas après réchauffement, peuvent être identifiées à celles de radicaux monohydronaphtyle et monohydropyrényle respectivement ([9], [10]). D'autres bandes peuvent être attribuées à des produits stables qui persistent après réchauffement. Dans le cas du triphénylène, l'analyse spectrale suggère que ces derniers sont des produits d'addition du solvant sur l'aromatique [8]. Cependant, le fort coefficient d'absorption du triphénylène et sa faible solubilité sont des facteurs qui limitent la quantité de photoproduits stables formés. A ce jour, nous ne les avons pas identifiés avec certitude.

Nous communiquons ici les résultats que nous avons obtenus en irradiant à 77 K du phénanthrène dissous dans un verre de méthyl cyclohexane (MCH) ou incorporé dans du cyclohexane cristallisé. Le phénanthrène a été choisi en raison de la stabilité connue des dihydrophénanthrènes qu'on pouvait espérer séparer par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et analyser par spectrométrie de masse.

L'irradiation a été effectuée en utilisant une lampe hélicoïdale à vapeur de mercure basse pression, entourant un « dewar » en silice (Suprasil II). La solution vitreuse de MCH (100 cm^3) est contenue dans l'espace annulaire compris entre la paroi interne du « dewar » et un récipient placé à l'intérieur de ce dernier et contenant l'azote liquide.

Après l'irradiation, le solvant est évaporé et les produits solides sont récupérés. Afin de préparer une quantité suffisante de produits, il est nécessaire de regrouper les extraits secs résultant de plusieurs irradiations successives (quelques mg). Les extraits sont ensuite redissous dans 0,5 ml de méthanol et séparés par CLHP à travers une colonne $0,6 \times 20$ cm, la détection étant faite par fluorescence.

Les chromatogrammes comportent de très nombreux pics témoignant de la formation d'un grand nombre de photoproduits. Un examen attentif des masses mesurées à partir des différentes fractions permet de noter la présence de composés résultant de l'addition du méthyl cyclohexane sur le phénanthrène. Mais les fractions recueillies sont constituées de mélanges de photoproduits et l'analyse détaillée est très difficile, car il s'agit vraisemblablement d'isomères dont les propriétés sont très voisines.



Chromatogramme obtenu après irradiation du phénanthrène pendant 1 h dans le cyclohexane cristallisé à 77 K. La séparation est effectuée à travers une colonne « Spherisorb C_{18} » l'éluant étant le méthanol. La détection est faite par fluorescence à 360 nm.

Pour limiter le nombre d'isomères des photoproduits susceptibles de se former, nous avons remplacé le méthyl cyclohexane par le cyclohexane. Ce solvant ne donne pas de verre à basse température, mais cristallise en une masse opaque qui *a priori* se prête mal à l'irradiation en profondeur. Nous avons pallié cette difficulté en broyant finement les solutions polycristallines de phénanthrène dans le cyclohexane et en introduisant directement cette poudre dans l'azote liquide. Une agitation continue de l'azote liquide permet de renouveler les cristallites soumis à l'irradiation au voisinage de la paroi éclairée du « dewar » et de les maintenir en suspension.

Le chromatogramme obtenu en suivant le même protocole que celui décrit plus haut est représenté sur la figure. Il est plus simple que les précédents mais on note encore la présence

de nombreux produits. L'analyse par spectrométrie de masse de chacune des fractions donne les pics moléculaires suivants :

Fraction 1. — $M^+ = 194$. C'est un produit non identifié de dégradation du phénanthrène que l'on trouve également dans le phénanthrène cristallisé ayant séjourné à l'air et qui est probablement un produit oxygéné du phénanthrène [11].

Fraction 2. — $M^+ = 178$. Il s'agit du phénanthrène n'ayant pas été photolysé.

Fraction 3. — $M^+ = 262$. Elle correspond au cyclohexyl dihydrophénanthrène. La faible quantité de produit ne nous a pas permis de l'analyser plus précisément, mais la réactivité radicalaire relative des différents sommets permet de penser qu'il s'agit du cyclohexyl-9 dihydro-9 . 10 phénanthrène bien que d'autres isomères soient envisageables [12].

Fraction 5. — $M^+ = 260$. Cette masse correspond à un cyclohexyl phénanthrène.

Fraction 7 et 8. — Ces fractions font apparaître des spectres de masse très semblables dus probablement à une séparation incomplète qui s'explique par un élargissement notable des pics du chromatogramme. On trouve :

— $M^+ = 342$ qui correspond à un dicyclohexyl phénanthrène;

— $M^+ = 344$ correspondant probablement à un cyclohexyl-9 cyclohexyl-10 dihydro-9 . 10 phénanthrène.

Les fractions 4 et 6 n'ont pas donné des spectres de masse caractéristiques.

En conclusion, les résultats que nous présentons confirment l'attachement photochimique de une ou deux molécules de solvant paraffinique sur l'hydrocarbure aromatique polycyclique dans le cas du phénanthrène. Nous avons vérifié que cette réaction n'a pas lieu en milieu liquide — vraisemblablement parce qu'elle est biphotonique — le deuxième photon étant absorbé par l'aromatique à l'état triplet, comme nous le montrerons par ailleurs.

(*) Remise le 17 mars 1980.

[1] R. ASTIER, H. BOKOHZA et Y. MEYER, 20e *Réunion de la Société de Chimie physique*, Paris, 1969 (*J. Chim., Phys.*, 19 , p. 137).

[2] A. BERNAS, M. GAUTHIERS-BODAR, D. GAND et D. LEONARDI, *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 1, 1969, p. 229.

[3] P. M. JOHNSON et S. A. RICE, *Chem. Phys. Letters*, 1, 1968, p. 709.

[4] S. LEACH, E. MIGIRDICYAN et K. GRAJCAR, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 749.

[5] E. MIGIRDICYAN, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 520.

[6] A. WELLER, *Pure Appl. Chem.*, 16, 1968, p. 115; R. S. DAVIDSON, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1450; J. A. BARLTROP et Q. F. OWERS, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1942.

[7] Y. IZAWA, H. TOMIOKA, T. KAGAMI et T. SATO, *Chem. Comm.*, 1977, p. 780.

[8] M. LAMOTTE, S. RISEMBERG, J. PEREYRE et J. JOUSSOT-DUBIEN, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbon*, P. W. JONES et P. LEBER, éd., Ann Arbor Sciences Publishers Inc., 1979, p. 159.

[9] R. LESCLAUX et J. JOUSSOT-DUBIEN, *Organic Molecular Photophysics*, J. BIRKS, éd., 1976, p. 457.

[10] T. OKADA, T. MORI et N. MATAGA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 1976, p. 3398.

[11] J. P. PATEL, I. R. POLITZER, G. W. GRIFFIN et J. L. LASETER, *Biomed. Mass. Spectrom.*, 5, 1978, p. 664.

[12] S. C. DICKERMAN, W. M. FEIGENBAUM, M. FRYD, N. MILSTEIN, G. B. VERMONT, I. ZIMMERMAN et J. F. W. MCOMIE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 4624.

Laboratoire de Chimie physique A et Laboratoire de Chimie organique,
E.R.A. n° 167, *Photophysique et Photochimie moléculaire,*
Université de Bordeaux-I, 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Étude structurale du trisulfure de tantale.* Note (*) de **Alain Meerschaut, Louisette Guemas** et **Jean Rouxel,** transmise par Paul Hagenmuller.

La structure de la variété monoclinique du trisulfure de tantale est construite à partir d'un empilement de prismes trigonaux [TaS_6], irréguliers en raison de la présence d'une paire (S—S) dans la base. Trois sortes de prismes existent en fonction de la longueur de cette liaison (S—S) et permettent de reconnaître autant de fibres « unidimensionnelles » TaS_3. La transition de type Peierls à 210 K est à associer à un appariement Ta-Ta dans une de ces fibres.

The structure of the monoclinic form of TaS_3 corresponds to the stacking of sulfur trigonal prisms along the b axis. There are three types of prisms according to the S—S bond length which enable us to differentiate as many one-dimensional TaS_3 fibers. The Peierls type transition at 210 K can be associated with a Ta-Ta pairing in one of these fibers.

INTRODUCTION. — A. Kjekshus et coll. [1] ont caractérisé une forme orthorhombique du trisulfure de tantale : $a = 36{,}804$ Å; $b = 15{,}173$ Å; $c = 3{,}340$ Å; $Z = 24$; groupe spatial $C222_1$. Nous avons récemment signalé l'existence d'une autre variété [2], de symétrie monoclinique : $a = 9{,}515(2)$ Å; $b = 3{,}3412(4)$ Å; $c = 14{,}912(2)$ Å; $\beta = 109{,}99(2)°$; $Z = 6$; groupe spatial $P2_1/m$. Cette dernière forme présente une transition de type Peierls à 210 K et une autre transition de nature non encore élucidée, à 160 K, dans le domaine semi-conducteur.

TaS_3 ainsi que d'autres trichalcogénures d'éléments de transition, et notamment $NbSe_3$ qui présente deux ondes de densité de charge ([3], [4], [5]) témoigne donc de propriétés électriques remarquables. Toute interprétation cohérente de ces propriétés passe par une connaissance de la structure cristalline et une discussion corrélative des liaisons chimiques. Nous nous sommes attachés à obtenir des monocristaux utilisables en radiocristallographie pour l'une et l'autre des deux variétés cristallines. Dans un premier temps, de fines aiguilles de la variété monoclinique ont été obtenues vers 650°C, sans agent de transport. La qualité de ces monocristaux nous a permis d'engager l'étude structurale.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques réduites et coefficients d'agitation thermique

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq} (Å²)
Ta I	0,64153(4)	0,25	0,11909(3)	138(3)	970(25)	53(1)	0	29(2)	0	0,43
Ta II	0,69498(4)	0,25	0,79811(3)	169(3)	734(25)	65(1)	0	46(2)	0	0,45
Ta III	0,29736(4)	0,25	0,45911(3)	143(3)	1268(26)	58(1)	0	37(2)	0	0,49
S_1	0,5649(2)	0,25	0,9366(2)	169(18)	1021(139)	61(7)	0	27(9)	0	0,50
S_2	0,1693(2)	0,25	0,8971(2)	186(19)	1136(145)	141(9)	0	86(11)	0	0,70
S_3	0,2007(3)	0,25	0,7640(2)	263(20)	1493(153)	69(8)	0	31(10)	0	0,70
S_4	0,1656(3)	0,25	0,0837(2)	248(20)	893(141)	87(8)	0	38(10)	0	0,64
S_5	0,1785(2)	0,25	0,2765(2)	183(19)	1177(144)	75(8)	0	35(10)	0	0,57
S_6	0,5162(2)	0,25	0,2465(2)	181(19)	1044(141)	69(8)	0	53(10)	0	0,51
S_7	0,9104(3)	0,25	0,5685(2)	184(19)	1369(150)	99(8)	0	33(10)	0	0,68
S_8	0,5553(2)	0,25	0,5943(2)	194(19)	719(133)	80(8)	0	49(10)	0	0,51
S_9	0,7580(3)	0,25	0,4309(2)	295(21)	1238(148)	90(8)	0	77(11)	0	0,71

Les déviations standards sont données entre parenthèses;

B_{eq} : Facteur de température isotrope équivalent.

β_{ij} : X 10^5 ; $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$ pour le groupe spatial $P2_1/m$.

DÉTERMINATION STRUCTURALE. — L'enregistrement des réflexions a été effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique « Nonius CAD 3 » (rayonnement MoK_{α}) avec un balayage $\theta - 2\theta$. L'exploration du demi-espace réciproque entre $\theta = 4°$ et $\theta = 38°$ a permis de mesurer 4.179 intensités diffractées d'indices hkl avec $k \geqq 0$; 1 766 réflexions indépendantes satisfaisant à la condition $I > 5\sigma(I)$ ont été retenues pour l'affinement. Celles-ci ont été

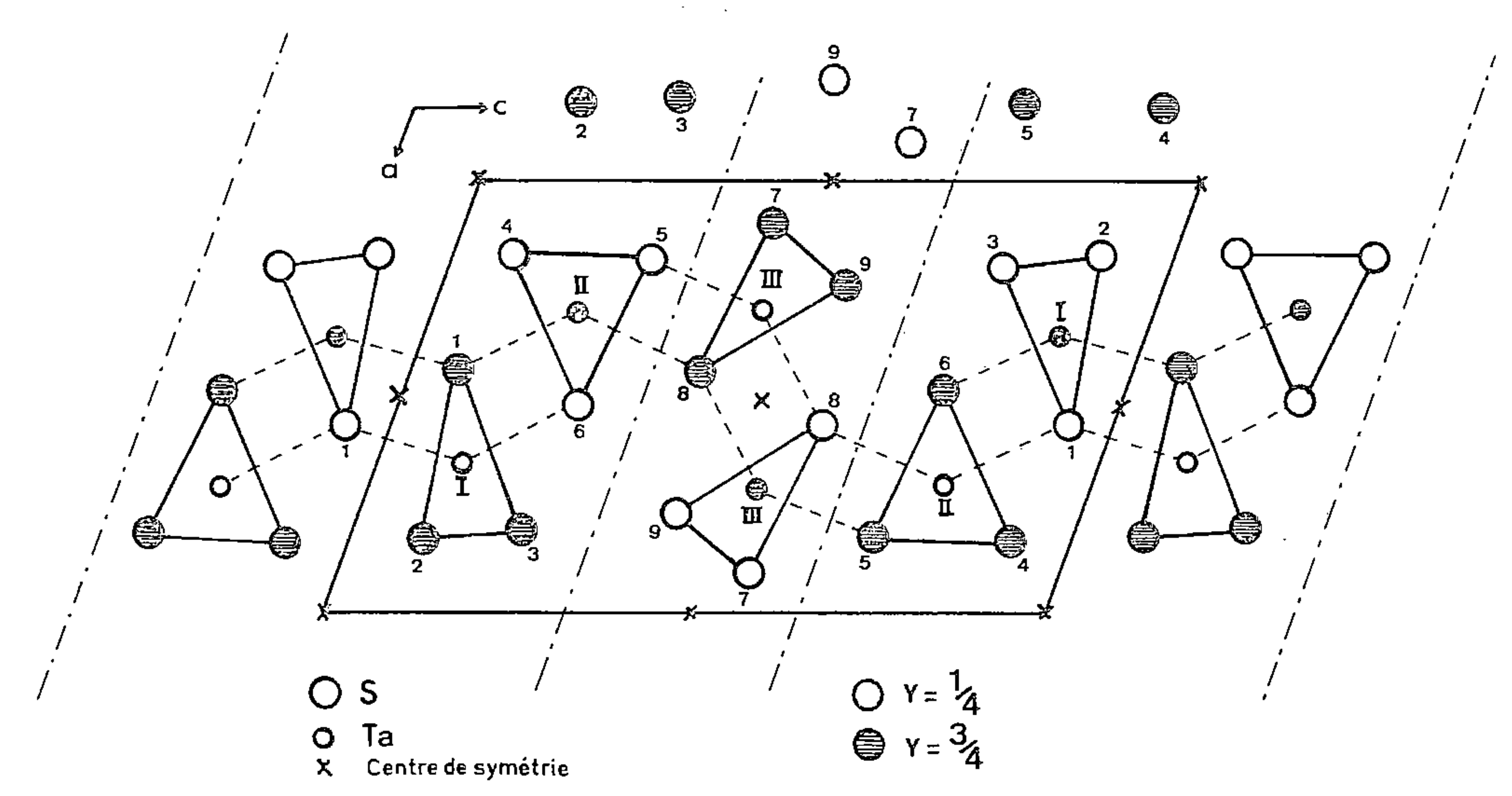


Fig. 1. — Projection sur le plan xOz de la structure TaS_3.

corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Les corrections d'absorption ($\mu = 406$ cm^{-1}) ont été faites à l'aide du programme DATAPH [6], les dimensions du monocristal étant respectivement de 0,007 × 0,02 × 0,46 mm.

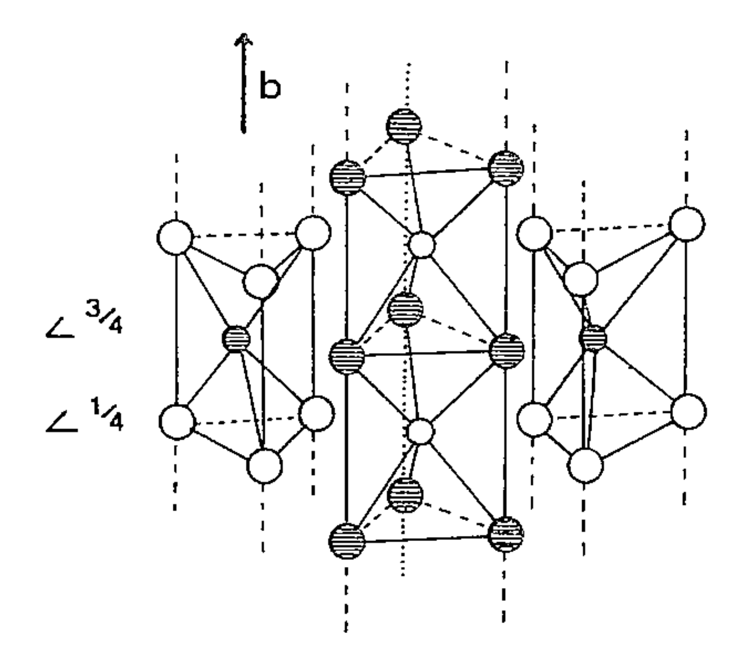


Fig. 2. — Empilement, le long de l'axe b, des prismes trigonaux $[TaS_6]$.

L'affinement a été effectué avec le programme SFLS-5 [7]. Tous les atomes sont en position $2(e)$ du groupe spatial $P2_1/m$ (tableau I). Les facteurs de diffusion atomique sont tirés des *Tables internationales* [8] et corrigés de la diffusion anomale.

Dans l'affinement final nous avons introduit les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes et nous avons pris en compte l'extinction secondaire ($g = 0{,}266 \cdot 10^{-6}$). Les facteurs de structure sont pondérés selon le schéma de Hugues [9] avec les bornes suivantes :

$$F_1 = 38, \qquad F_2 = 54, \qquad F_3 = 235, \qquad F_4 = 270.$$

Les facteurs de reliabilité se stabilisent aux valeurs $R=0,025$ et $R_w=0,025$. A ce stade les variations des paramètres affinés sont inférieures à 1 % de leur déviation standard.

DESCRIPTION STRUCTURALE. — La figure 1 représente la projection de la structure sur le plan xOz. Parallèlement à l'axe b se développent des chaînes TaS_3 résultant de la superposition de prismes trigonaux $[TaS_6]$ (*fig.* 2). Ces prismes ont une base irrégulière par suite de la présence d'une paire $(S-S)^{2-}$. Trois types de prismes s'identifient à trois longueurs différentes de la liaison S—S : 2,068, 2,105 et 2,835 Å (tableau II). Les deux premières valeurs correspondent

TABLEAU II

Distances interatomiques (Å) et déviations standards

Polyèdre du tantale			
Ta I - 2 S_1	2,495(2)		
2 S_2	2,527(2)	S_1 - S_2	3,605(3)
2 S_3	2,509(2)	S_1 - S_3	3,541(3)
1 S_1	2,564(2)	S_2 - S_3	2,105(4)
1 S_6	2,566(3)		
Ta II - 2 S_4	2,461(1)		
2 S_5	2,529(2)	S_6 - S_4	3,389(3)
2 S_6	2,522(2)	S_6 - S_5	3,392(4)
1 S_1	2,747(3)	S_4 - S_5	2,835(3)
1 S_8	2,870(2)		
Ta III - 2 S_7	2,512(2)		
2 S_8	2,481(2)	S_8 - S_7	3,530(4)
2 S_9	2,520(2)	S_8 - S_9	3,588(4)
1 S_5	2,566(2)	S_7 - S_9	2,068(3)
1 S_8	2,589(2)		
Ta I - Ta II	4,156	S_2 - S_4	2,796(4)
Ta II - Ta III	4,207	S_6 - S_9	2,920(3)
Distances S-S entre feuillets			
S_2 - S_4	3,694(3)	S_7 - S_7	3,499(3)
S_3 - S_7	3,259(3)		

bien à la longueur de liaison S—S dans les paires $(S_2)^{2-}$: 2,14 Å dans FeS_2 [10] et 2,05 Å dans NbS_3 [11]. Dans ces chaînes le tantale se trouve vraisemblablement au degré d'oxydation IV, la configuration d^1 qui en résulte pourrait alors expliquer la transition de type Peierls à 210 K par la formation de paires Ta-Ta. La troisième distance S—S égale à 2,835 Å, traduit un affaiblissement de la liaison correspondante. Nous nous trouvons dans une situation intermédiaire entre $(S_2)^{2-}$ et $2(S)^{2-}$, situation à laquelle on devrait associer un degré d'oxydation supérieur du tantale. Ces chaînes pourraient correspondre à du tantale V (d^0) et ne pas participer à la conduction électrique, mais il ne sera possible de discuter cette

proposition qu'avec de nouvelles données expérimentales que nous nous attachons à rassembler (ESCA...).

On peut remarquer que pour la variété orthorhombique, $c_{\text{ortho}} \simeq b_{\text{mono}}$, cette valeur correspondant à la distance Ta-Ta dans la chaîne. La variété orthorhombique présente de surcroît la transition à 210 K (mais pas la seconde transition); ceci pourrait correspondre à l'existence de chaînes du premier type (S — S courte) dans ce composé.

(*) Remise le 24 mars 1980.

[1] E. Bjerkelund et A. Kjekshus, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 328, 1964, p. 235.

[2] A. Meerschaut, J. Rouxel, P. Haen, P. Monceau et H. Nuñez-Regueiro, *J. Phys. Lett.*, 40, 1979, p. 157.

[3] A. Meerschaut et J. Rouxel, *J. Less. Common Metals*, 39, 1975, p. 498.

[4] J. L. Hodeau, M. Marezio, C. Roucau, R. Ayroles, A. Meerschaut, J. Rouxel et P. Monceau, *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 11, 1978, p. 4117.

[5] J. Chaussy, P. Haen, J. C. Lasjaunias, P. Monceau et G. Weysand, A. Waintal, A. Meerschaut, P. Molinie et J. Rouxel, *Sol. State Comm.*, 20, 1976, p. 759.

[6] DATAPH Program, P. Coppens, L. Leiserowitz et D. Rabinovich, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 1035.

[7] C. T. Prewitt, SFLS-5 Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

[8] *International Tables for* X-*Ray Crystallography*, IV, 1968, Kynoch Press, Birmingham.

[9] E. W. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1737.

[10] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Second edition, Wiley and Sons, 1, 1965, p. 347.

[11] J. Rijnsdorp et F. Jellinek, *J. Solid State Chem.*, 25, 1978, p. 325.

Laboratoire de Chimie des Solides, L.A. 279, *Université de Nantes,*
2, *rue de la Houssinière,* 44072 *Nantes Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Évolution structurale dans le système* $Ba_3WFe_2O_9$-$Ba_3WCo_2O_{9-x}$. Note (*) de **Guy Matzen** et **Paul Poix,** présentée par Jacques Bénard.

La substitution progressive du fer par le cobalt dans l'oxyde $Ba_3WFe_2O_9$ entraîne une sous-stœchiométrie en oxygène des composés correspondants lorsqu'ils sont préparés à l'air. Ce déficit en oxygène correspond à la présence d'une proportion importante d'ions Co^{II} responsable d'une évolution structurale.

The progressive substitution of iron with cobalt in $Ba_3WFe_2O_9$ *gives substoichiometric oxides if they are prepared in air. This oxygen substoichiometry corresponds to the existence of an important proportion of* Co^{II} *cations which leads to a structural evolution.*

INTRODUCTION. — Soumis à un recuit à 1350°C sous balayage d'He pendant quelques heures, l'oxyde $Ba_3WFe_2O_9$ est partiellement réduit : une partie des ions Fe^{III} passe à l'état Fe^{II}. Cette réduction entraîne une sous-stœchiométrie en oxygène qui s'accompagne d'un changement de structure [1]. Le composé stœchiométrique $Ba_3WFe_2O_9$ possède en effet une structure hexagonale caractérisée par le groupe d'espace $P6_3/mmc$ [2]. Par contre, les oxydes partiellement réduits de formule $Ba_3WFe_2O_{9-x}$ présentent une structure cubique caractérisée par le groupe d'espace $Fm3m$ [3] lorsque x est de l'ordre de 0,5 ou un peu supérieur.

Nous étudions actuellement le système $Ba_3WFe_2O_9$-$Ba_3WCo_2O_{9-x}$. Le Co ayant un caractère divalent plus important que le Fe dans les oxydes, des composés sous-stœchiométriques en O devaient être préparés plus facilement. Les premiers résultats obtenus sont rapportés dans cette Note.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Les différents produits ont été synthétisés à partir de mélanges de $BaCO_3$, WO_3, Fe_2O_3 et Co_3O_4. Ces réactifs sont mélangés dans les proportions voulues, broyés et recuits à l'air vers 1200°C.
La réaction peut s'écrire :

$$3\,BaCO_3+WO_3+(2-y)/2\,Fe_2O_3+y/3\,Co_3O_4+\varepsilon\,O_2 \rightarrow Ba_3WFe_{2-y}Co_yO_{9-x}+3\,CO_2\uparrow$$

Une autre méthode consiste à passer par l'intermédiaire de Ba_3WO_6. La synthèse des produits est alors faite en deux étapes, selon le schéma réactionnel suivant :

$$3\,BaCO_3+WO_3 \rightarrow Ba_3WO_6+3\,CO_2\uparrow$$

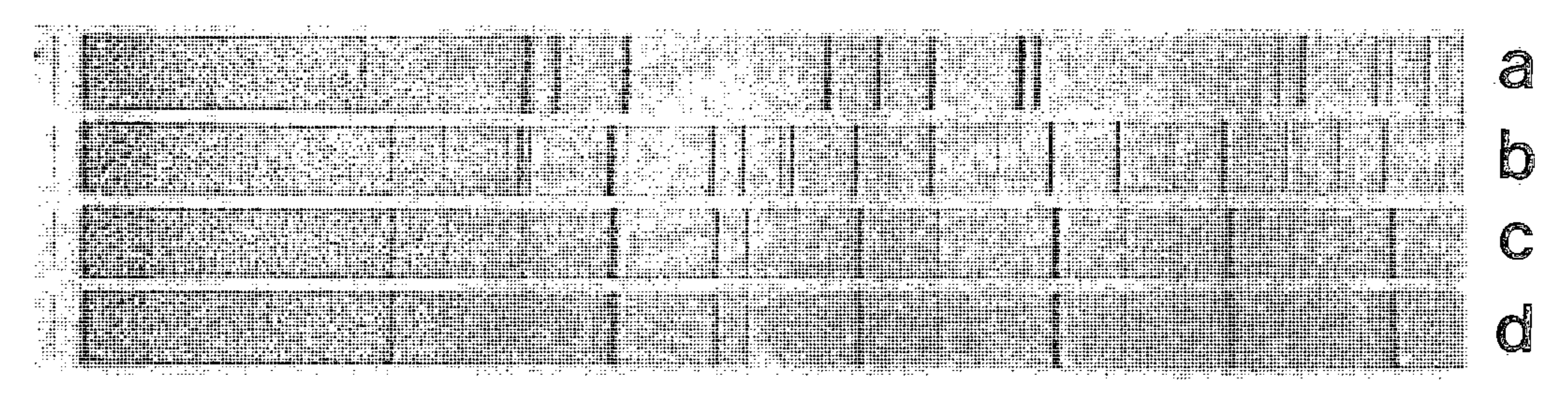
$$Ba_3WO_6+(2-y)/2\,Fe_2O_3+y/3\,Co_3O_4+\varepsilon\,O_2 \rightarrow Ba_3WFe_{2-y}Co_yO_{9-x}$$

Les deux méthodes de préparation peuvent être employées indifféremment, elles donnent des produits identiques. Pour faire une étude assez complète du système $Ba_3WFe_2O_9$-$Ba_3WCo_2O_{9-x}$, nous avons synthétisé les oxydes correspondant aux valeurs de y suivantes : 0, 1/2, 2/3, 1, 4/3, 3/2 et 2.

Alors que $Ba_3WFe_2O_9$ est un oxyde stœchiométrique, les composés renfermant du Co sont suffisamment déficitaires en oxygène pour que la sous-stœchiométrie soit mise en évidence par simple pesée. La différence entre la perte de masse théorique correspondant à la formation du produit stœchiométrique et la perte de masse réelle permet de déterminer l'importance de la non-stœchiométrie. Celle-ci peut légèrement varier pour un même produit

suivant le traitement thermique subi lors de sa préparation (température et durée du recuit, importance du frittage, vitesse de refroidissement...). La non-stœchiométrie est d'autant plus importante que le rapport Co/Fe est plus grand. Le nombre d'atomes d'O passe de 9 pour $Ba_3WFe_2O_9$ à 8,6 environ pour $Ba_3WCo_2O_{8,6}$, les valeurs de x et de y variant dans le même sens. Le caractère divalent du Co est donc suffisamment important pour donner des oxydes sous-stœchiométriques par simple recuit à l'air.

ÉTUDE AUX RAYONS X. — Le cliché RX de $Ba_3WFe_2O_9$ met en évidence une phase hexagonale de groupe d'espace $P\,6_3/mmc$, mais il apparaît également des traces de $BaWO_4$ (bandes *a* et *b* du cliché RX). Nous avons étudié en détail ce mécanisme de rejet de phase dans le cas de $Sr_3WFe_2O_9$. Ce produit renferme également des traces de $SrWO_4$ lorsqu'on le prépare à l'air [4]. Le rejet de $BaWO_4$ qu'on ne peut éviter dans le cas de $Ba_3WFe_2O_9$ disparaît dès l'apparition de cations divalents Fe^{II} ou Co^{II} dans l'oxyde. Ce résultat est obtenu par réduction pour $Ba_3WFe_2O_{9-x}$ ou par introduction de Co pour les composés $Ba_3WFe_{2-y}Co_yO_{9-x}$.



(*a*) $BaWO_4$; (*b*) $Ba_3WFe_2O_9$; (*c*) $Ba_3WFeCoO_{9-x}$; (*d*) $Ba_3WFe_{0,5}Co_{1,5}O_{9-x}$.

L'examen des clichés RX correspondant aux différents produits montre également une évolution structurale. Les mélanges riches en oxyde de Fe donnent des composés de structure hexagonale comme par exemple $Ba_3WFeCoO_{9-x}$ (bande *c*) ou des systèmes biphasés de type hexagonal-cubique, en particulier lorsque y est égal à 1/2 ou 2/3. Par contre, les composés les plus riches en Co, $Ba_3WCo_2O_{9-x}$ et $Ba_3WCo_{1,5}Fe_{0,5}O_{9-x}$ (bande *d*), sont de structure cubique.

ÉVOLUTION STRUCTURALE. — On constate expérimentalement que la structure des composés ABO_3 de type pérovskite est liée au facteur de tolérance t introduit par Goldschmidt et défini par la relation

$$t=(r_A+r_O)/\sqrt{2}(r_B+r_O),$$

r_A, r_B et r_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A et B, et de l'anion O^{2-}. Si l'on utilise les distances caractéristiques anion-cation déterminées par Poix [5], on obtient une définition plus précise du facteur de tolérance. Son expression est alors la suivante :

$$t=\theta/\sqrt{2}\beta,$$

β et θ sont les invariants caractérisant les cations en coordinance 6 et 12 respectivement.

Dans le cas des composés de formule $A_3B_2B'O_9$, $t=1$ correspond à la limite entre le domaine hexagonal ($t>1$) et le domaine cubique ($t<1$). Le tableau suivant qui regroupe quelques composés [6] illustre ce phénomène.

On peut constater que $Ba_3WFe_2O_9$ stœchiométrique est de structure hexagonale conformément à un facteur *t* supérieur à 1. La substitution progressive de Fe^{3+} ($\beta = 2{,}020$ Å) par Co^{3+} ($\beta = 2{,}054$ Å) et surtout par Co^{2+} ($\beta = 2{,}126$ Å) entraîne une augmentation de la valeur moyenne de β et par conséquent une diminution du facteur *t*. A partir d'un certain taux de substitution, l'oxyde devient cubique. On obtient le même résultat pour $Ba_3WFe_2O_9$ par réduction sous He. En raison de l'apparition d'un pourcentage important d'ions Fe^{2+} ($\beta = 2{,}147$ Å), β croît, *t* diminue, on passe dans le domaine cubique.

Facteur t et structure

Composé	t	Structure
$Sr_3WCo_2O_9$	0,978	cubique
$Sr_3TeFe_2O_9$	0,986	cubique
$Sr_3WFe_2O_9$	0,991	cubique
$Ba_3WCo_2O_9$	1,021	hexagonale
$Ba_3TeFe_2O_9$	1,026	hexagonale
$Ba_3WFe_2O_9$	1,031	hexagonale

Certes, les structures cubique ($Fm3m$) et hexagonale ($P6_3/mmc$, 6 H) sont de symétries différentes. Néanmoins, elles correspondent toutes les deux à des empilements compacts de couches de composition BaO_3, les cations Fe^{3+}, Co^{n+} et W^{6+} se plaçant dans les sites octaédriques [7]. Ces caractères structuraux communs sont responsables d'une grande similitude entre les clichés RX correspondant aux deux structures. C'est ainsi, par exemple, que $Ba_3WFeCoO_{9-x}$ (hexagonal) et $Ba_3WFe_{0,5}Co_{1,5}O_{9-x}$ (cubique) présentent les mêmes raies fortes caractéristiques de la pérovskite ABO_3 (bandes *c* et *d*).

Conclusion. — Certains travaux ont déjà été faits sur la non-stœchiométrie en O et son influence structurale dans les composés de type pérovskite renfermant du Co. Les études de $BaCoO_{3-x}$ [8] et de $SrCoO_{3-x}$ [9] ont montré en particulier qu'il fallait préparer ces composés sous de fortes pressions d'O et à des températures relativement faibles pour obtenir la présence simultanée de Co^{3+} et de Co^{4+} dans la structure. Pour notre part, nous allons nous intéresser plus spécialement au couple Co^{2+}-Co^{3+} présent dans les oxydes de formule $Ba_3WFe_{2-y}Co_yO_{9-x}$, préparés à l'air. Des mesures de stabilité et de conductivité sont actuellement en cours.

(*) Remise le 24 mars 1980.

[1] G. Matzen et P. Poix, *J. Solid State Chem.* (à paraître, septembre 1980).
[2] *International Tables for X-ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1, 1952, p. 304.
[3] *International Tables for X-ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1, 1952, p. 338.
[4] G. Matzen, F. Sévêque et P. Poix, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 457, 1979, p. 5.
[5] P. Poix, *Séminaire de Chimie de l'État Solide*, 1, 1966-1967, p. 82.
[6] D. Ballutaud-Harari, *Thèse*, Orsay, 1975.
[7] L. Katz et R. Ward, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 205.
[8] M. Zanne, *Thèse*, Nancy, 1972.
[9] H. Taguchi, M. Shimada et M. Koizumi, *J. Solid State Chem.*, 29, 1979, p. 221.

Département Science des Matériaux, E.R.A. n° 679 du C.N.R.S.,
École nationale supérieure de Chimie de Strasbourg,
1, rue Blaise-Pascal, B.P. n° 296/R8, 67008 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude structurale de l'adsorption du soufre sur la face* (110) *du palladium.* Note (*) de **Maryam Assefi** et **Yves Berthier,** présentée par Jacques Bénard.

L'adsorption du soufre sur la face (110) du palladium est caractérisée en diffraction d'électrons lents par des diagrammes avec ou sans maille de coïncidence suivant la concentration superficielle en soufre. Les modèles proposés pour les structures avec maille de coïncidence admettent une adsorption en sites. Ils rendent compte des caractéristiques géométriques des diagrammes et sont compatibles avec les concentrations superficielles en soufre mesurée par spectroscopie Auger rendue quantitative par radiochimie.

The adsorption of sulphur on the (110) *face of palladium is characterized by LEED patterns with and without coincidence mesh. The models proposed for the structures with coincidence mesh allow an adsorption of atoms in sites. They make clear geometric characteristics of the patterns and are compatible with the superficial concentrations of sulphur measured by Auger spectroscopy calibrated by radiochemistry.*

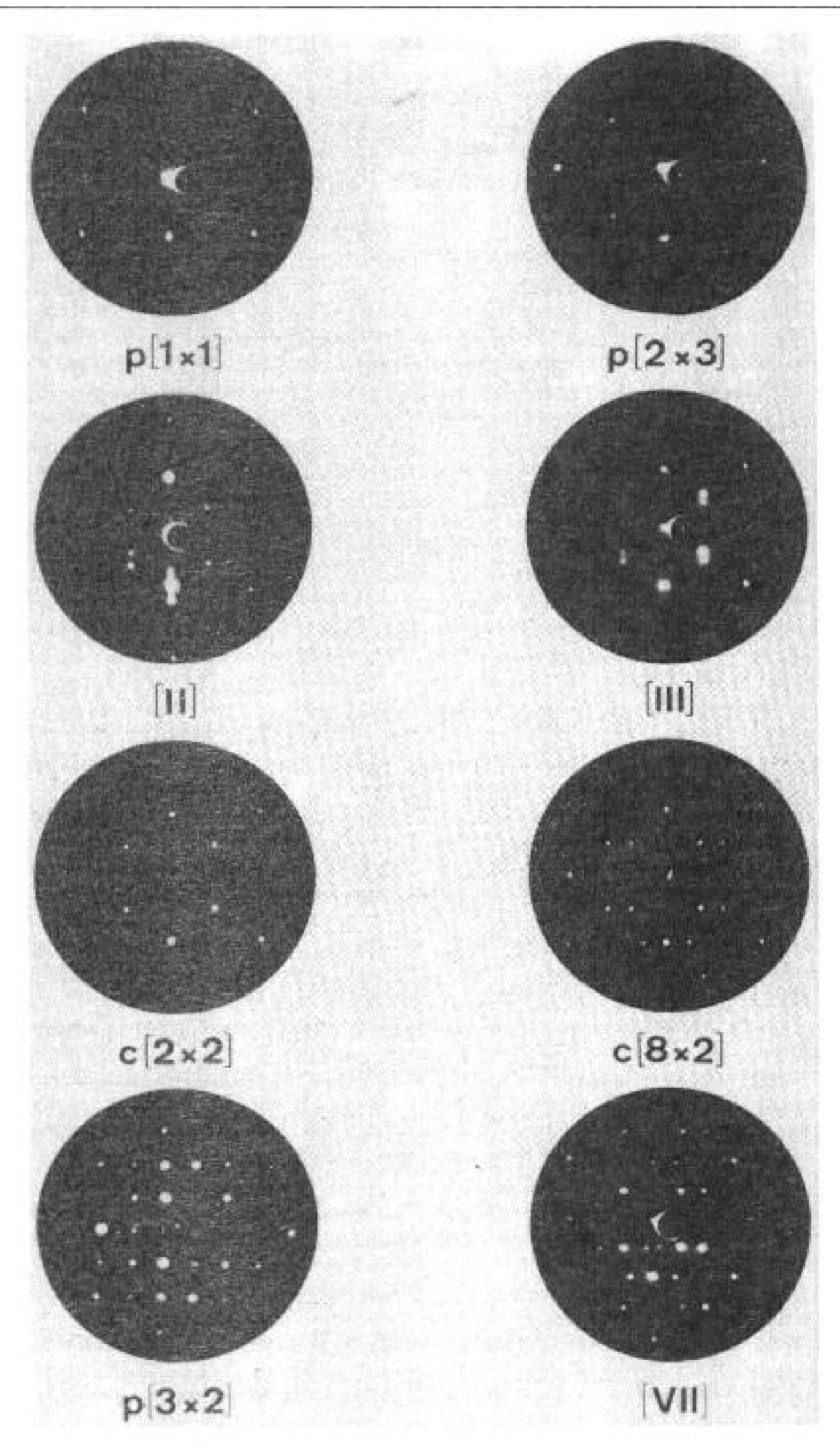
L'adsorption chimique du soufre sur différents métaux cuivre, argent, nickel, platine, fer, molybdène a fait l'objet de nombreux travaux dans ce laboratoire. Nous avons entrepris l'étude du même phénomène sur le palladium. Cette Note a pour objet de présenter les résultats obtenus par diffraction des électrons lents (DEL) et spectroscopie des électrons Auger (SEA) rendue quantitative par dosage radiochimique du soufre adsorbé suivant une méthode décrite par ailleurs.

Toutes nos expériences ont été réalisées dans un diffractographe à enceinte métallique équipé d'un spectrographe Auger à grille avec canon auxiliaire à incidence rasante. Le sulfure d'hydrogène utilisé était marqué au ^{35}S émetteur β^-. L'étalonnage consiste à mesurer sur des échantillons de palladium, après adsorption chimique du soufre, le rapport des intensités Auger du soufre (L, M, M à 150 V) et du palladium (M, N, N, 331 V). La masse de soufre adsorbé est déterminée par la mesure de la radioactivité de l'échantillon après sortie de l'enceinte de l'appareil de diffraction.

Le rapport I (S)/I (Pd) est proportionnel, en première approximation, à la concentration superficielle en soufre donc au recouvrement. Nous avons utilisé un monocristal de palladium de pureté 99,95 % dont les impuretés principales, autres que métalliques, étaient le carbone, le soufre et le phosphore. Il a été taillé par tronçonnage après orientation suivant la méthode de Laüe en retour. La couche écrouie au cours de la taille était éliminée par dissolution. Un polissage mécanique à l'alumine suivi d'un recuit de plusieurs heures à 1 000°C sous argon était nécessaire pour parfaire la préparation de la surface.

L'échantillon est alors monté sur un manipulateur à 4 degrés de liberté et mis sous vide résiduel de 10^{-9} Torr. Il est nettoyé par bombardements d'ions argon accélérés sous une tension de 350 V, alternés avec des recuits à 700-800°C. Dans ces conditions, la surface ne présente plus d'atomes de carbone dans les limites de détection de la SEA; par contre il s'avère impossible d'éliminer le phosphore et le soufre de cette façon par suite d'une forte ségrégation de ces atomes vers la surface au cours des recuits. Pour éliminer ces deux impuretés, l'échantillon est chauffé tout d'abord à 1 400°C pendant une durée de 5 à 10 mn dans une atmosphère d'oxygène sous une pression de 10^{-5} Torr, puis il est bombardé à froid et ensuite recuit à une température de l'ordre de 300 à 350°C pendant quelques minutes.

Après ces traitements la surface ne présente plus de contamination décelable par SEA et l'échantillon de palladium présente le diagramme DEL, $p\,(1 \times 1)$ caractéristique de la surface (110).



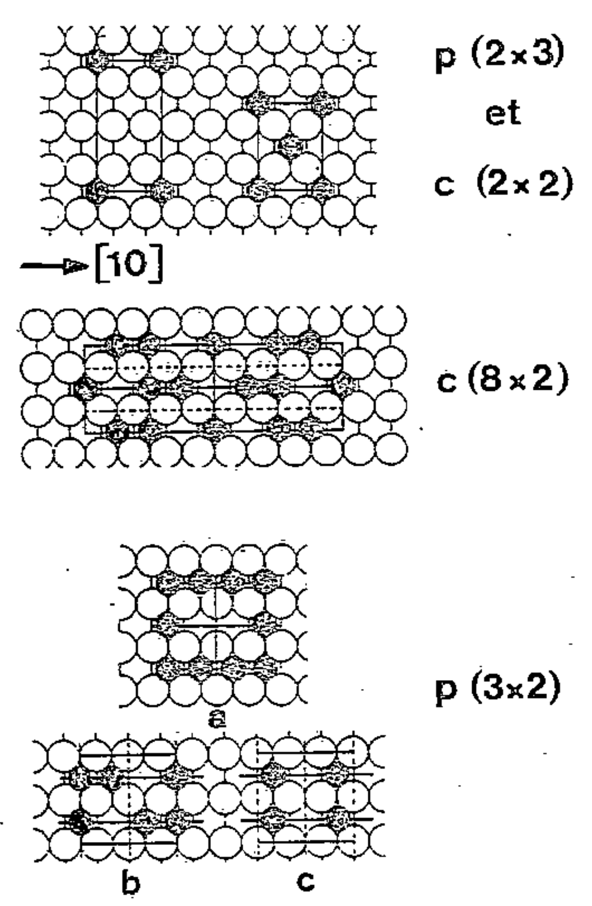
A la température ambiante si l'on soumet la surface ainsi préparée à une pression de 6.10^{-3} Torr, on obtient au bout de quelques minutes un état de saturation qui correspond à une masse de soufre adsorbée égale à 35.10^{-9} g/cm². Pour réaliser des états d'adsorption de concentration inférieure, le soufre est désorbé par bombardement ionique à la température ambiante. Un traitement thermique à une température de 300 à 350°C est ensuite nécessaire pour réorganiser les atomes de soufre sur la surface. Rappelons que les concentrations superficielles sont déterminées par SEA étalonnée par radiochimie.

En fonction de la concentration superficielle en soufre toute une série de diagrammes de diffraction a été observée (voir *fig.*). Quatre d'entre eux présentent une maille de coïncidence bien définie et peuvent donc être indexés en notation de Wood [2]. Les autres diagrammes ne présentent pas de maille de coïncidence et sont caractérisés par un déplacement continu des taches autres que celles du substrat en fonction de la concentration superficielle en soufre (tableau). On peut noter que le diagramme (VII) dont le paramètre de maille est variable a déjà été observé sur la face (110) du cuivre [3] et sur la face (110) du nickel [4] en présence de soufre à fort recouvrement.

TABLEAU

Diagrammes	Domaine d'existence (10^9 g/cm²) AES	Nombre d'atomes dans la maille « élémentaire »	Nombre de sites disponibles	Poids de soufre théorique (10^9 g/cm²)	θ
p (2×3).........	4 à 8,5	1	6	8,28	1/6
II..............	10,7 à 12,9	–	–	–	0,22 à 0,252
III.............	16,8 à 18,9	–	–	–	0,336 à 0,38
c (2×2).........	20 à 29	2	4	24,84	1/2
c (8×2).........	31-32	10	16	31,05	5/8
p (3×2).........	~ 34	4	6	33,12	2/3
VII.............	32 à 35	–	–	–	0,63 à 0,70

Nous savons que les informations que l'on peut attendre de la DEL en ce qui concerne les structures superficielles sont uniquement géométriques du fait de la difficulté d'interpréter les intensités des taches. L'existence d'une maille de coïncidence implique que le



Modèles de remplissage des différentes mailles de coïncidence observée sur la face (110) du palladium en présence de soufre adsorbé.

substrat participe à la structure. On peut donc se placer dans le cas le plus satisfaisant à savoir que les atomes sont dans des sites de même type de façon à obtenir une structure dans laquelle tous les atomes adsorbés sont équivalents. L'hypothèse fondamentale de notre interprétation est celle d'une symétrie élevée du modèle reflétant la haute symétrie du substrat et des atomes qui s'adsorbent proposée par J. Oudar et M. Huber [5]. La symétrie dans cette hypothèse est évidemment celle de l'un des 17 groupes d'espace plan; mais parmi ceux-ci le plus probable serait celui qui a le plus haut degré de symétrie, tout en étant compatible avec le nombre d'atomes adsorbés.

Le choix est limité aux trois groupes *p m m*, *p m g* et *c m m*. Cependant les modèles basés sur la symétrie sont très nombreux; en effet on a d'une part le choix du type des sites d'adsorption et d'autre part celui de l'origine de la maille. Nous avons choisi de façon quelque peu arbitraire les sites de coordinence maximale. D'après les structures simples déterminées

pour d'autres systèmes à partir des intensités des faisceaux diffractés, ce sont généralement de tels sites qui sont occupés préférentiellement par le soufre.

LES STRUCTURES p (2×3) ET c (2×2). — Les diagrammes sont simples et les structures proposées sur la figure sont évidentes, car le nombre d'atomes à placer ne conduit qu'à un seul arrangement possible, compte tenu de la symétrie de chacune d'elles.

LA STRUCTURE c (8×2). — Le diagramme appartient au groupe de symétrie $c\,m\,m$; la structure correspondante doit contenir 10 atomes par maille élémentaire. Un grand nombre de possibilités peuvent être envisagées théoriquement. En fait, seul le choix de l'origine sur les sites de coordinence maximale permet de placer 10 atomes dans la maille. Tous les arrangements possibles sont réductibles à quatre dont on a représenté celui retenu sur la figure.

LA STRUCTURE p (3×2). — Le diagramme appartient soit au groupe de symétrie $p\,m\,m$, soit au groupe $p\,m\,g$. Pour mettre 4 atomes dans la maille qui possèdent six sites disponibles, plusieurs arrangements peuvent être envisagés. Le groupe $p\,m\,g$ de degré de symétrie presque équivalente à $p\,m\,m$ est aussi intéressant par suite de la présence de miroirs translatoires. Pour divers choix de l'origine, plusieurs modèles possibles sont représentés sur la figure. L'arrangement **b** est celui que nous avons retenu, en effet, il apparaît sur cette structure des doublets d'atomes de soufre identiques à ceux que l'on trouve sur le modèle choisi pour la structure c (8×2). Chacune de ces deux structures peut être décrite à l'aide de doublets d'atomes de soufre qui se rassemblent en chaînes zigzag pour la p (3×2), et en chaînes zigzag décalées pour la c (8×2). L'intervalle entre deux chaînes peut être considéré comme un domaine de c (2×2), les domaines étant séparés par des frontières d'antiphases. Ces structures peuvent être également décrites en terme de rangées pleines ou demi-pleines R1 et R1/2.

LES STRUCTURES COMPLEXES. — Une organisation différente des rangées demi-pleines et pleines peut conduire à l'apparition de nouvelles structures dont la périodicité serait complexe et par suite entraîner des diagrammes présentant soit des dédoublements de taches, soit des extinctions systématiques. Le diagramme (III) par exemple, correspond en fait à une c (2×2) dont la tache (1/2 1/2) est dédoublée dans la direction perpendiculaire à la direction [10]. Ceci traduit un décalage entre domaines de c (2×2) qui résulte, lors de l'adsorption à faible recouvrement, d'une croissance d'îlots c (2×2) se raccordant par des frontières d'antiphases. Quant aux diagrammes II et VII, ils possèdent des extinctions systématiques qui résultent d'arrangements de chaînes d'atomes de soufre plus particuliers. Leur étude fera l'objet d'une publication plus détaillée, décrivant les différentes étapes de la réaction d'adsorption.

(*) Remise le 10 mars 1980.

[1] M. PERDEREAU, *Surface Sc.*, 24, 1971, p. 239.
[2] J. L. DOMANGE et J. OUDAR, *Surface Sc.*, 11, 1968, p. 124.
[3] E. A. WOOD, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 1306.
[4] M. PERDEREAU et J. OUDAR, *Surface Sc.*, 20, 1970, p. 80.
[5] M. HUBER et J. OUDAR, *Surface Sc.*, 47, 1975, p. 605.

École nationale supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie* 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Réaction d'électrodes dans du nitrobenzène résistant soumis à une tension alternative.* Note (*) de **André Denat** et **Bärbel Gosse,** transmise par Erwin-Félix Bertaut.

Il est montré que des réactions d'électrode se produisent lorsqu'une tension sinusoïdale est appliquée à des électrodes plongées dans un liquide résistant. La réduction électrochimique du nitrobenzène sur une grille de platine a été observée en détectant le radical anion nitrobenzène par résonance paramagnétique électronique. La résistivité des solutions variait de 10^4 à 3.10^7 Ω.cm, la fréquence maximale de détection des radicaux de 10^3 à 0,5 Hz. Pour une résistivité donnée, la fréquence maximale à laquelle un signal RPE est observé est déterminée par la sensibilité de l'appareil de RPE; le nombre de radicaux créés à chaque alternance décroît en effet comme prévu quand la résistivité de la solution augmente.

The occurrence of electrode reactions in a resistive liquid under alternating voltages has been proved by means of EPR. The electrochemical reduction of nitrobenzene at a platinum grid has been observed by detecting the EPR signal of the nitrobenzene anion radical. The resistivity of the solutions has been made to vary from 10^4 up to 3.10^7 Ω.cm. The maximum frequency at which the detection of radicals was still possible at a given resistivity varied between 10^3 and 0.5 Hz. These values are determined only by the sensitivity of the EPR instrument. For a given frequency, the amount of radicals created during each half-period decreases as expected when the solution resistivity increases.

L'étude des phénomènes de création d'ions sur des électrodes en milieu organique résistant ($>10^{10}$ Ω.cm) soumis à un champ électrique continu a montré qu'ils déterminent entièrement la conduction électrique de ces liquides. La création d'ions aux électrodes a pour origine des réactions électrochimiques qui dans les liquides résistants se produisent selon les mêmes processus que dans les liquides organiques conducteurs étudiés en électrochimie. Ces réactions nécessitent l'établissement d'une différence de potentiel à l'interface pour effectuer le transfert électronique. Dans les liquides diélectriques, le champ appliqué qui peut atteindre plusieurs centaines de $kV.cm^{-1}$, n'agit pas directement sur le transfert électronique, le champ électrique à l'interface qui permet ce transfert est généralement estimé à quelques 10^7 $V.cm^{-1}$ donc au moins deux ordres de grandeur supérieur. Il est admis cependant qu'il agit sur les réactions électrochimiques en amenant des ions dans la zone interfaciale et en aidant la diffusion à réorganiser les ions dans cette zone [1].

Si le champ continu dans le liquide est remplacé par un champ alternatif, on peut penser que, quelle que soit la résistivité du liquide en fréquence suffisamment élevée, la réorganisation complète de la double couche n'a plus le temps de se produire, la vitesse de la réaction électrochimique resterait très faible. C'est ce que laissent supposer les observations expérimentales faites dans le nitrobenzène de résistivité supérieure à 10^{10} Ω.cm [2] et les cristaux liquides ([3], [4]).

Compte-tenu de ces résultats, nous avons commencé une étude du rôle joué par le champ alternatif sur la réaction électrochimique d'une substance en milieu résistant.

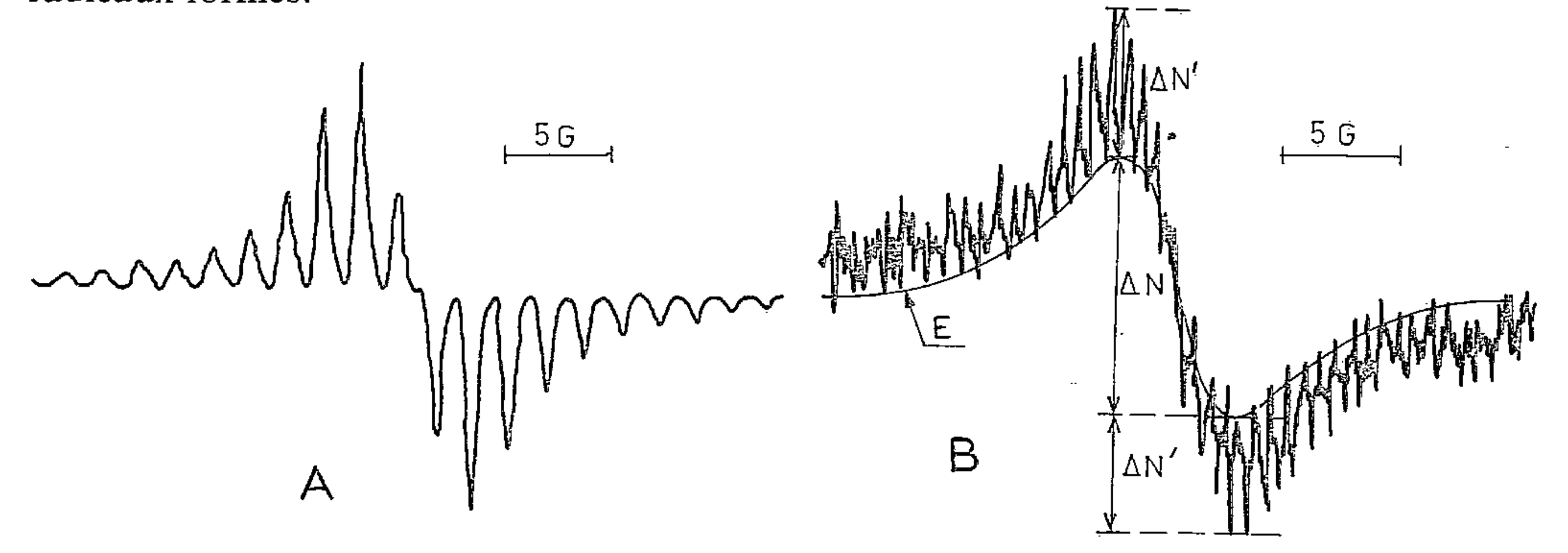
La mesure, par rapport à une électrode de référence, du potentiel de l'électrode n'est plus possible en milieu peu conducteur [5], car la chute ohmique dans la solution devient rapidement 10^2, 10^3 fois la tension à mesurer. Nous avons suivi le déroulement de la réaction électrochimique en détectant les produits créés par cette réaction. Un cas de détection simple est la réaction électrochimique réversible formant des radicaux ions $R + e^- \rightleftarrows R^{\overline{\cdot}}$, les radicaux ions étant détectés dès leur création par résonance paramagnétique électronique.

Le diélectrique étudié est le nitrobenzène (NB). Ce liquide aprotique de permittivité relative $\varepsilon_r = 35{,}74$ à 20°C est réduit de manière réversible à la cathode et donne le radical anion $NB^{\overline{\cdot}}$. Le radical anion $NB^{\overline{\cdot}}$ dans le nitrobenzène est assez stable, et donne en résonance paramagnétique électronique (RPE) un signal intense, non résolu par suite de

l'échange rapide de l'électron entre le radical et une molécule neutre apparentée [6]. La comparaison des hauteurs du spectre de RPE permet de suivre l'évolution de la quantité d'anions formés dans la cavité.

Nous avons fait varier la résistivité des solutions par addition d'un électrolyte, le perchlorate de tétraéthylammonium Et_4NClO_4. La réaction de ses ions à l'électrode (si elle se produit) a lieu à une différence de potentiel à l'interface plus élevée que celle de la réaction étudiée.

La cellule de RPE a été décrite précédemment [6]. La grille sur laquelle se forme le radical-ion est située dans la cavité résonnante, pour suivre directement l'évolution de la quantité de radicaux formés.



A. Enregistrement de RPE, tension sinusoïdale d'amplitude 1 000 V, fréquence 0,1 Hz appliquée à une grille de platine plongée dans une solution de Et_4NClO_4 dans le nitrobenzène (résistivité 3.10^5 Ω.cm). Courant maximal, 100 μA. B, Enregistrement de RPE, tension sinusoïdale d'amplitude 1 000 V, fréquence 1 Hz appliquée à une grille de platine plongée dans une solution de Et_4NClO_4 dans le nitrobenzène (résistivité 3.10^5 Ω.cm). Courant maximal : 100 μA. Courbe E, signal RPE non résolu du radical $NB^{\overline{\cdot}}$; ΔN, hauteur du signal non résolu dû aux radicaux $NB^{\overline{\cdot}}$ accumulés dans la cavité au cours des alternances; ΔN', variation du signal non résolu due à la formation et à la décharge de radicaux à chaque alternance de la tension appliquée.

La contre-électrode est un fil de platine situé à 2 cm de la grille. La tension alternative est fournie par un amplificateur opérationnel de puissance (BOP 1 000 M de Kepco) piloté par un générateur TBF (6 B 860 de CRC); elle a une amplitude maximale de 1 300 V, la fréquence peut varier entre 10^{-3} et 10^3 Hz. La capacité géométrique de la cellule est approximativement de 0,1 pF, l'amplitude du courant capacitif à 1 000 Hz et 1 300 V est de 0,8 μA.

Nous avons étudié la formation du radical-anion $NB^{\overline{\cdot}}$ en fonction de la résistivité de la solution $NB+Et_4NClO_4$ lorsqu'une tension sinusoïdale est imposée aux bornes de la cellule.

La figure B représente l'enregistrement du signal RPE obtenu pour une résistivité 3.10^5 Ω.cm de la solution, pour une tension crête de 1 000 V et une fréquence de 1 Hz. Le courant maximal entre les électrodes est de 100 μA. L'enveloppe inférieure E correspond au signal RPE non résolu du radical $NB^{\overline{\cdot}}$ accumulé au cours des alternances et donc présent en permanence dans la cellule. Les fluctuations ΔN' correspondent à la quantité de radicaux formés au cours de chaque alternance négative et déchargés au cours de l'alternance suivante. Dans la même solution que celle précédemment étudiée, il n'y a plus accumulation des radicaux dans la cavité résonnante aux basses fréquences (10^{-1} Hz) (*fig.* A) : la décomposition chimique de $NB^{\overline{\cdot}}$ devient prépondérante.

Nous avons également enregistré l'intensité du signal RPE en fonction du temps de mise sous tension sinusoïdale de la solution. On constate que la hauteur du signal passe par un maximum, puis se stabilise à une valeur limite. Après coupure de la tension le radical $NB^{\overline{\cdot}}$ formé disparaît en quelques secondes suivant une réaction du 1[er] ordre. Toutefois la cinétique de disparition du radical dépend de la pureté du NB, notamment de sa teneur en eau, et des mises sous tension antérieures du liquide.

TABLEAU

Concentration en électrolyte ($M.l^{-1}$)	Résistivité (Ω.cm) (ordre de grandeur)	Tension crête (V)	Courant de conduction (μA)	Fréquence maximale de détection du radical
5.10^{-3}	10^4	100	400	10^3 ([a])
10^{-3}	7.10^4	1 000	1 000	10^3 ([a])
10^{-4}	3.10^5	1 000	110	10^3 ([a])
10^{-5}	5.10^6	1 300	13	2 ([b])
$1{,}5.10^{-6}$	3.10^7	1 300	1,0	0,5 ([b])

([a]) Aux fréquences > 0,1 Hz la quantité de radicaux formés à chaque alternance négative est supérieure à celle déchargée à l'alternance positive suivante, d'où accumulation du radical dans la cavité.

([b]) Apparition et disparition totale des radicaux à chaque demi-période. La plus faible quantité de radicaux dans la cavité que l'on puisse détecter est 5.10^{12}.

Dans le tableau sont données les fréquences maximales auxquelles le radical a pu être détecté dans des solutions de résistivité variable.

Aux faibles résistivités ($< 5.10^5\ \Omega$.cm) : la formation du radical anion du nitrobenzène a pu être détectée jusqu'à 1 000 Hz, fréquence maximale du générateur utilisé.

Lors de ces essais, on remarque une forte accumulation de $NB^{\overline{\cdot}}$ dans la cavité. Cette accumulation observable après quelques secondes de mise sous tension est d'autant plus grande que la fréquence est élevée, mais atteint une valeur limite à 100 Hz. Les fluctuations de l'intensité du radical, dues aux fluctuations sinusoïdales de la tension et représentées par $\Delta N'$ sur la figure B, sont observables dans ces solutions jusqu'à des fréquences de 100 Hz. Au-delà de 100 Hz la quantité de radicaux formés à chaque alternance est trop faible par rapport au bruit de fond de l'appareillage de RPE utilisé. Dans nos conditions opératoires, la sensibilité de l'appareillage utilisé correspond à une quantité de radicaux formés dans la cavité de 5.10^{12} pour une hauteur de signal égale à 2 fois le bruit de fond.

Aux résistivités élevées ($> 5.10^5\ \Omega$.cm) : la concentration en électrolyte est alors inférieure à $10^{-5}\ Ml^{-1}$ en Et_4NClO_4. Nous avons pu détecter la formation et la disparition des radicaux $NB^{\overline{\cdot}}$ jusqu'à des résistivités de l'ordre de $5.10^7\ \Omega$.cm. Pour cette résistivité, une tension crête de 1 300 V et un courant crête de 1,7 μA, le radical $NB^{\overline{\cdot}}$ n'a pu être détecté que pour des fréquences inférieures à 0,5 Hz, ce qui correspond à la limite de détection par l'appareillage de RPE du radical $NB^{\overline{\cdot}}$ formé à chaque demi-alternance. La hauteur du signal obtenu à chaque alternance négative ne dépasse pas alors deux fois le bruit de fond de l'enregistrement. Cette limitation en fréquence est bien entendu repoussée vers des valeurs plus élevées quand la résistivité de la solution diminue puisque le courant et le nombre de radicaux formés à chaque alternance négative augmentent; pour $5.10^6\ \Omega$.cm, la fréquence maximale de détection est environ 2 Hz. Dans ces conditions, il n'a jamais été observé une accumulation du radical dans la cavité, même à 2 Hz la quantité de radicaux formés à l'alternance négative est entièrement détruite à l'alternance positive suivante.

Dans cette gamme de résistivité (entre 5.10^5 et 5.10^7 Ω.cm), la fréquence limite de détection du radical anion est inversement proportionnelle à la résistivité de la solution. En effet, la tension maximale fournie par le générateur est limitée à 1 300 V, le courant maximal que l'on peut faire passer dans la solution va varier de façon inversement proportionnelle à la résistivité de la solution; il en est de même de la quantité d'anions $NB^{\overline{\cdot}}$ formée par unité de temps sur l'électrode. La quantité d'anions formés au cours d'une demi-alternance est donc inversement proportionnelle à la fréquence et à la résistivité de la solution.

Les expériences sont limitées par la sensibilité du spectromètre de RPE (à environ 5.10^{12} radicaux dans la cavité), ceci a pour conséquence que le produit $f_{\text{lim}} \times \rho$ (fréquence f_{lim} de détection, ρ résistivité de la solution) est une constante, comme cela est observé expérimentalement.

Il a également été remarqué que pour un même courant constant imposé dans la cellule (1 μA par exemple), le radical anion n'est détecté dans les solutions conductrices (10^{-2} M.l^{-1}) qu'après 1 à 2 mn. Par contre, il est immédiatement détecté dans une solution plus résistante, ce qui sous-entendrait que le potentiel de l'électrode s'établit beaucoup plus vite en milieu résistant.

La sensibilité de l'appareil limite nos expériences en résistivité élevée à des fréquences faibles par rapport à la fréquence industrielle, nous montrons toutefois que jusqu'à des résistivités d'environ 10^5 Ω.cm, il y a formation de radical $NB^{\overline{\cdot}}$ dans du NB soumis à une tension sinusoïdale de 50 Hz. Aux résistivités plus élevées, les radicaux sont toujours détectés mais à des fréquences plus faibles.

L'intervention en tension alternative des réactions électrochimiques dans les phénomènes d'électrode est donc établie dans les liquides de résistivités inférieures à 5.10^7 Ω.cm. Le retard à l'apparition du radical tend à diminuer quand la résistivité augmente, ceci pose une nouvelle fois [1] le problème du déroulement des réactions électrochimiques en milieu résistant, et de la détermination des paramètres agissant sur la double couche et sur la différence de potentiel nécessaire au transfert électronique.

(*) Remise le 10 mars 1980.

[1] N. Felici, B. Gosse et J. P. Gosse, *R.G.E.*, 85, 1976, p. 861.
[2] R. Tobazeon, *Phénomènes de conduction dans les liquides isolants*, 1970, Colloques internationaux du C.N.R.S. n° 179, éd. du C.N.R.S., Paris.
[3] B. Gosse et J. P. Gosse, *J. Appl. Electrochemistry*, 6, 1976, p. 515.
[4] L. T. Creagh, *Proc. I.E.E.E.*, 61 (7), 1973, p. 314.
[5] B. Gosse, *J. Electroanal. Chem.*, 61, 1975, p. 265.
[6] G. Briere, G. Cauquis, B. Rose et D. Serve, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 44.

Laboratoire d'électrostatique C.N.R.S., 166 X, 38042 *Grenoble Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Influence de la longueur des chaînes alkylammonium sur les potentiels de réduction électrochimique des sels d'ammonium quaternaire en milieu non aqueux*. Note (*) de **Paul Lemoine** et **Maurice Gross**, présentée par Gaston Charlot.

Nous avons déterminé, par polarographie impulsionnelle en mode normal, le potentiel de réduction de neuf sels d'ammonium quaternaire R_4N^+ en milieu carbonate de propylène. On observe que ce potentiel devient de plus en plus cathodique lorsque la chaîne linéaire alkyle R s'allonge de C_1 à C_8. Par contre, ce potentiel décroît lorsque la chaîne linéaire alkyle passe de C_{10} à C_{18}. Cet effet est interprété comme étant dû à un effet « pelote » des longues chaînes qui, à partir de C_8, se replient sur elles-mêmes.

Nine quaternary ammonium salts are studied by normal pulse polarography to determine their reduction potential in aprotic propylene carbonate. With increasing alkyl chain length, this potential is shifted to more negative values from C_1 to C_8. The potential shift is opposite from C_{10} to C_{18}, probably due to a balling effect of the C_{10} to C_{18} alkyl chains of the quaternary ammonium cation.

L'utilisation, aujourd'hui largement répandue, de solvants non aqueux pour la mise en œuvre des techniques voltampérométriques, a révélé les qualités inégalées des électrolytes de conductibilité R_4NX où R_4N^+ est un cation ammonium quaternaire (R = alkyle linéaire) et X^- un anion. Les potentiels de réduction des ions R_4N^+ sont en effet les plus négatifs connus parmi les cations, notamment par rapport aux sels de phosphonium et d'arsonium de la même famille [1].

Aux potentiels très cathodiques, de nombreuses études voltampérométriques ont été effectuées préférentiellement sur électrode de mercure; c'est pourquoi nous avons également utilisé ici cette électrode. Les mesures ont été effectuées par polarographie impulsionnelle normale. Le solvant était le carbonate de propylène (CP) anhydre dont le traitement est décrit par ailleurs [2].

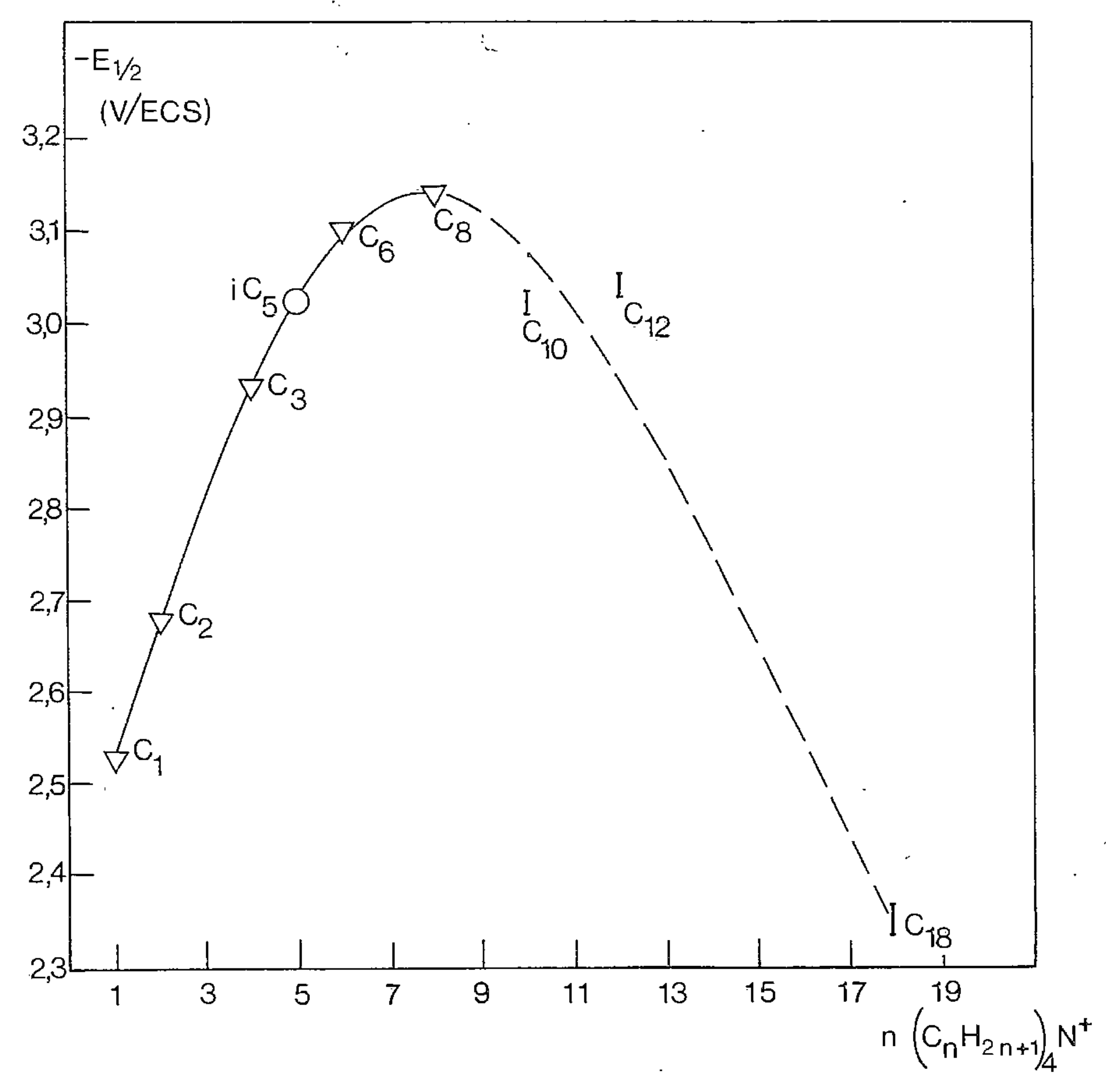
Pour les cations R_4N^+ la longueur de la chaîne alkyle R détermine largement la valeur du potentiel de réduction, puisque de nombreux résultats publiés ([3], [4]) démontrent que, quel que soit le solvant où les mesures sont effectuées, le potentiel de réduction est de plus en plus négatif de CH_3 à C_6H_{13} ou C_7H_{15}, toutes conditions égales par ailleurs.

On peut donc s'interroger sur la limite cathodique d'électroactivité accessible, en présence d'ammonium quaternaire R_4N^+ à chaînes linéaires R de plus en plus longues. C'est pourquoi, nous avons déterminé les potentiels de réduction de neuf cations R_4N^+, le groupe alkyle R étant successivement CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9, i-C_5H_{11} (isopentyle), n-C_6H_{13}, n-C_8H_{17}, n-$C_{10}H_{21}$, n-$C_{12}H_{25}$ et n-$C_{18}H_{37}$. L'anion X^- correspondant à R_4N^+ était ClO_4^- (sauf pour $R = i\text{-}C_5H_{11}$, $X = I^-$ et pour $R = n\text{-}C_8H_{17}$ et $n\text{-}C_{18}H_{37} : X = Br^-$). Le potentiel de réduction de R_4N^+ a été choisi arbitrairement pour une densité du courant d'électrolyse égale à 0,2 mA/cm^2. Pour chaque série de mesures, la surface de la goutte de mercure constituant la cathode a été calculée par la relation $A = 0{,}85\, m^{2/3}\, \tau^{2/3}$ [A (cm^2); m, débit du capillaire (g/s); τ, temps de goutte (s) défini ici par la frappe du marteau sur le capillaire]. Les sels d'ammonium quaternaire à longue chaîne : [$(n\text{-}C_{10}H_{21})_4NClO_4$, $(n\text{-}C_{12}H_{25})_4NClO_4$ et $(n\text{-}C_{18}H_{37})_4NBr$] sont peu solubles, à température ambiante, dans la plupart des solvants organiques et en particulier dans celui utilisé au cours de ce travail, CP. Pour pallier cet inconvénient, nous avons été conduits, pour ces trois électrolytes, à modifier les conditions des mesures :

1° pour les sels en C_{10} et C_{12}, nous avons travaillé à température plus élevée que la température ambiante. C'est ainsi qu'une solution 0,1 M/l de $n(C_{10}H_{21})_4NClO_4$ ou de $(n\text{-}C_{12}H_{25})_4NClO_4$ ne devient limpide dans CP qu'à 40°C environ;

2° pour le sel $(n\text{-}C_{18}H_{37})_4NBr$, nous avons utilisé une solution plus diluée en électrolyte de conductibilité. Ce sel est en effet totalement soluble dans CP à 75°C, à la concentration 0,02 M/l (les autres électrolytes ont tous été étudiés à 0,1 M/l).

Les conditions particulières d'étude de ces trois électrolytes ont entraîné les corrections appropriées sur les courants polarographiques mesurés, afin de rendre comparable



Potentiels de réduction électrochimique, mesurés dans le carbonate de propylène anhydre, en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de $(C_nH_{2n+1})_4N^+$.

l'ensemble des résultats. Ainsi, nous avons corrigé les valeurs mesurées à 75°C, pour les rendre comparables aux autres, effectuées à 20°C, en tenant compte de ce que le coefficient de température est compris entre 1,3 et 2,3 % par degré [5]. Il a, d'autre part, été nécessaire de normaliser à 10^{-1} M/l les résultats enregistrés à la concentration 2.10^{-2} M/l, pour le sel en C_{18}.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-joint. Ils appellent les remarques suivantes :

Si l'on représente les potentiels de réduction en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée, on observe, comme le montre la figure, que l'électrolyte support le plus efficace en réduction est le sel de tétra-*n*-octyl ammonium $(C_8H_{17})_4NBr$. Au-delà de 8 carbones dans le groupe alkyle, le potentiel limite cathodique diminue. Une interprétation raisonnable de ce résultat est que la chaîne linéaire hydrocarbonée, à partir de 8 atomes de carbone, commence à se replier sur elle-même (effet pelote), ce qui rapproche l'azote du plan

TABLEAU

Électrolyte de conductibilité	Température d'étude	V/ECS Potentiel cathodique pour une densité de courant de 2 μA/mm²
$(CH_3)_4NClO_4$	20°	−2,530
$(C_2H_5)_4NClO_4$	20°	−2,680
$(n\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$	20°	−2,930
$(i\text{-}C_5H_{11})_4NI$	20°	−3,030
$(n\text{-}C_6H_{13})_4NClO_4$	20°	−3,100
$(n\text{-}C_8H_{17})_4NBr$	20°	−3,140
$(n\text{-}C_{10}H_{21})_4NClO_4$	40°	−3,015 (*)
$(n\text{-}C_{12}H_{25})_4NClO_4$	40°	−3,04 (*)
$(n\text{-}C_{18}H_{37})_4NBr$	75°	−2,35 (*)

(*) Résultats moyens normalisés à 20°C et 10^{-1} M/l, selon les indications données dans le texte.

interne d'Helmholtz, plan réactionnel à l'électrode. Pour définir l'efficacité d'un électrolyte support, il convient également de connaître l'incidence de sa nature sur le potentiel de demi-vague d'une espèce réductible à des potentiels très cathodiques ($-2,5 > E_{1/2} > 3,1$ V/ECS). L'expérience montre que de telles espèces sont réduites à un $E_{1/2}$ d'autant plus négatif que la chaîne hydrocarbonée de l'électrolyte de conductibilité est plus longue de C_1 à C_8 si bien que les 50 mV « gagnés » par une réduction plus cathodique de l'électrolyte support peuvent être reperdus si le potentiel de demi-vague devient plus négatif.

En résumé, de C_1 à C_8, les électrolytes de conductibilité les plus efficaces en réduction sur électrode de mercure sont ceux comportant 5 à 8 atomes de carbone dans la chaîne hydrocarbonée R de l'ammonium quaternaire R_4N^+.

Des études actuellement en cours permettent de prévoir qu'il sera possible, dans un proche avenir, de reculer encore le mur de réduction cathodique et ainsi de pouvoir mettre en évidence l'électroréduction de composés réputés électro-inactifs.

(*) Remise le 31 mars 1980.

[1] L. HORNER et H. LUND, *Organic Electrochemistry*, M. BAIZER, éd., p. 729, Marcel Dekker Inc., New York, 1973.
[2] A. SEURAT, P. LEMOINE et M. GROSS, *Electrochimica Acta*, 23, 1978, p. 1219.
[3] S. SAKURA, *Bunseki Kagaku*, 28, 1979, p. 274.
[4] W. WIESENER et K. SCHWABE, *J. Electroanal. Chem.*, 15, 1967, p. 73.
[5] J. HEYROVSKY et J. KUTA, *Principles of Polarography*, Acad. Press, 1966.

Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, E.R.A. au C.N.R.S. n° 468, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg.

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Nouvelles voies vers la synthèse de microstructures voulues : le cas spécifique des matériaux cryogéniques Fe-Mn.* Note (*) de **Aurel Berghezan, Jacques Charles** et **Xavier de Hulst,** présentée par André Guinier.

Nous avons montré comment il est possible de synthétiser sciemment une structure « pseudo-composite » en exploitant la ségrégation interdendritique de coulée ainsi que la proximité d'un domaine austénitique et martensitique (ε) dans les alliages Fe-Mn pour l'élaboration de nouveaux matériaux cryogéniques.

Dans cette structure, le cœur des dendrites subissant la transformation martensitique contribue au renforcement tandis que les espaces interdendritiques plus riches en manganèse constituent un squelette interpénétrant d'austénite qui fait obstacle à la propagation des fissures.

The authors have shown that it is possible to design a "pseudo-composite" structure by profiting from dendritic coring in an "as cast" structure at compositions near the austenite and ε-martensite regions in Fe-Mn alloys intended for the preparation of new cryogenic materials.

In this structure, the center of the dendrites, poor in manganese, undergoes martensitic transformation, thus contributing to reinforcement, while the interdendritic austenite regions — richer in manganese — form a continuous network thus acting as obstacles which renders the propagation of fissures more difficult.

Nous avons montré antérieurement ([1], [2]) comment on peut sciemment synthétiser un matériau nouveau pour des applications à très haute température lorsqu'on réussit à réaliser une microstructure appropriée, voulue et conçue d'avance, en utilisant la Métallurgie des Poudres (M/P) comme méthode de préparation.

Dans cette Note, nous essaierons de montrer comment il est possible, dans certains cas bien choisis, d'utiliser la méthode plus rigide de fusion et de solidification pour réaliser la « synthèse de microstructures ayant des squelettes tridimensionnels interpénétrants », comme c'est le cas pour plusieurs systèmes d'alliages hétérogènes (à phases multiples) ou alliages dits « pseudo-composites ».

Bien plus, nous exploiterons la ségrégation interdendritique de coulée pour réaliser ces microstructures et ainsi augmenter les propriétés mécaniques de ces alliages alors qu'en pratique, on s'efforce presque toujours de l'éliminer par des traitements onéreux à haute température. En fait, on réalise ainsi une réelle conversion : inconvénient → bénéfice.

Nous nous limiterons à décrire ici l'exploitation de la ségrégation interdendritique de coulée pour obtenir de nouveaux et meilleurs matériaux cryogéniques. Nous avons choisi le système : Fe+Mn, connu à la fois pour l'importance de sa ségrégation et surtout par la difficulté de l'éliminer au cours de recuits d'homogénéisation prolongés à très haute température.

Depuis les travaux remarquables de certains pionniers tels que H. Schumann et coll. ([3], [4]) (1965-1969) et A. Holden, J. D. Bolton et E. R. Petty [5] (1970-1971), plus récemment un grand nombre de chercheurs engagés dans la cryogénie ([6] à [10]), ont dû se rendre à l'évidence que seuls, les alliages compris dans l'intervalle de composition 28 et approximativement 50 % de Mn, permettent de stabiliser l'austénite à température ambiante. Par contre, avec une diminution de la teneur en manganèse, les propriétés mécaniques des alliages Fe-Mn augmentent sensiblement. Ce fait est lié à l'apparition, pour les faibles teneurs en manganèse, d'une phase martensitique pseudo-hexagonale (ε). Ainsi pour les compositions (15-28 %) Mn, il existe un domaine de coexistence de l'austénite (γ) très ductile, et de la martensite hexagonale (ε) responsable du durcissement. Pour des teneurs en manganèse encore plus faibles, inférieures à 15 %, l'austénite se transforme partiellement en martensite (α), tetragonale, beaucoup plus dure et fort fragile.

Pour mettre à profit la microségrégation de coulée dans les alliages binaires Fe-Mn, nous avons élaboré par fusion, sous atmosphère protectrice d'argon, à partir d'un barreau de fer « Armco » et de poudres de manganèse électrolytique, des lingots titrant 25 et 33% de Mn dans un four à induction à enceinte fermée.

La figure 1 reproduit le plan de la lingotière en cuivre refroidie par circulation d'eau utilisée lors de l'élaboration de nos alliages (1 200 g) dont nous avons déterminé, après différents traitements thermomécaniques, les propriétés mécaniques en traction.

La figure 2 montre les dimensions de nos éprouvettes de tractions.

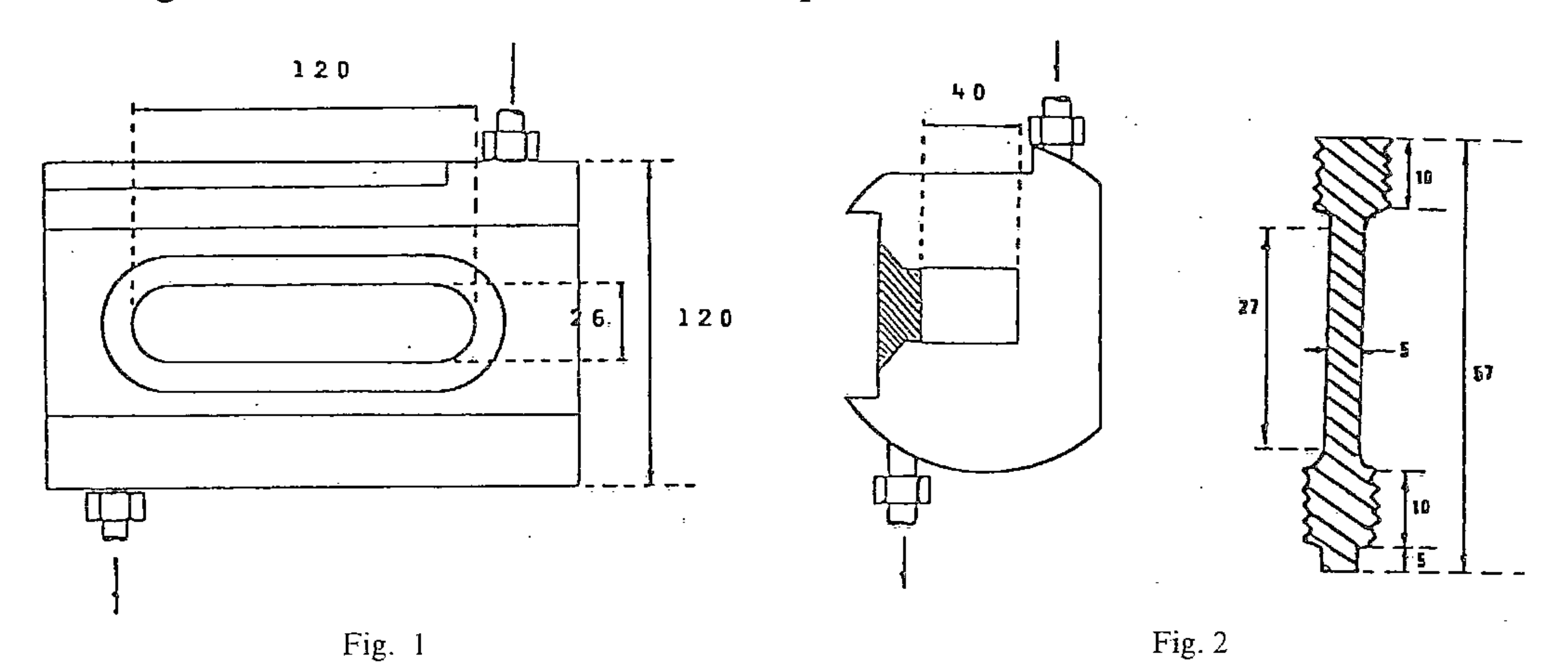


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Lingotière en cuivre refroidie par eau.

Fig. 2. — Éprouvette de traction.

Le tableau donne les propriétés mécaniques en traction à température ambiante et à −196°C ainsi que la résilience KCV à −196°C de nos alliages Fe 25 % et 33 % Mn après différents traitements thermomécaniques.

Explication de la Planche

Fig. 1. — Micrographie électronique à balayage de la structure de coulée d'un alliage Fe-33 % Mn. Attaque chimique au réactif n° 4 (G × 75).

Fig. 2. — Micrographie optique de la structure de coulée d'un alliage Fe-25,4 % Mn. La plage illustre une région voisine d'une des têtes d'une éprouvette tractionnée à −196°C (allongement à la rupture : 8 %). On observe de nombreux îlots de martensite (ε) entourés d'austénite stable (liserés interdendritiques, de couleur blanche, plus riches en manganèse) (G × 350). Attaque chimique au réactif n° 4 précédée d'un polissage électrolytique.

Fig. 3. — Micrographie optique en lumière polarisée d'un alliage Fe-25 % Mn-0,25 % C tractionné à température ambiante (allongement à la rupture : 25 %). On observe de nombreux îlots de martensite (ε) entourés de barrières d'austénite stable (espaces interdendritiques plus riches en manganèse). Attaque chimique au réactif n° 4 précédée d'un polissage électrolytique (G × 150).

Fig. 4. — Idem figure 3 (G × 650). On remarque des orientations multiples des aiguilles de martensite (ε) dues à un traitement thermomécanique d'affinement de la structure et de suppression des tensions internes de solidification. (Déformation de 30 % par laminage à 500°C, suivi d'un maintien de 15 mn à 900°C.)

Réactif n° 4, HF 40 % : 0,5 ml; HCl, $d=1,19$: 1,5 ml; HNO_3, $d=1,4$: 2,5 ml; H_2O : 95,5 ml.

Polissage électrolytique, réactif : 90 % éthylèneglycolmonobutyléther 10 % $HClO_4$ à 70 %; tension : 10 V; température : ambiante.



Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4

TABLEAU

Propriétés mécaniques de nos alliages Fe-25 *et* 33 % Mn.

	Composition		Tractions T = 20°C				Tractions T = −196°C				Resilience
	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*e*)	(*f*)	(*g*)	(*h*)	(*i*)	(*j*)	(*k*)
A	74,6	25,4	25	37	71	19	40	52	72	8	5
B	77	23	31	47	77	27	57	80	118	27	4
C	76	24	32	46	82	19	51	64	111	16	3
D	67	33	12	16	34	26	28	32	65	43	16
E	67,5	32,5	19	23	46	41	36	40	85	75	11
F	67,5	32,5	13	16	46	55	27	30	79	88	16

(*a*) Fe (% pds); (*b*) Mn (% pds); (*c*) E 0,2 (daN/mm^2); (*d*) E 1 % (daN/mm^2); (*e*) LR (daN/mm^2); (*f*) A (%) (K = 5,65); (*g*) E 0,2 (daN/mm^2); (*h*) E 1 % (daN/mm^2); (*i*) LR (daN/mm^2); (*j*) A (%) (K = 5,65); (*k*) KCV − 196°C (daJ/cm^2).

A et D : à l'état brut de solidification. B et E : après réduction de l'épaisseur de 33 % par laminage et recuit de 25 mn à 925°C, ce qui n'altère que modérément, pour ces alliages, la ségrégation. L'alliage B a été laminé à chaud (≃ 925°C) contrairement à l'alliage E laminé à froid (≃ 25°C). C et F : après homogénéisation de 48 h, à 1 150°C suivi d'un affinement de la structure par un recuit de 25 mn, à 925°C précédé d'une réduction de l'épaisseur de 33 % par laminage qui a été réalisé à 925°C pour l'alliage C et à température ambiante pour l'alliage F.

Remarquons que les alliages Fe-33 % Mn bruts de solidification peuvent aisément se laminer à l'ambiante, contrairement à ceux titrant 25 % Mn qui doivent être laminés à chaud. En fait les alliages Fe-33 % Mn, même à l'état ségrégé, sont essentiellement austénitiques après refroidissement à l'ambiante tandis que ceux titrant 25 % Mn contiennent de vastes plages de martensite (ε) qui augmentent beaucoup leur limite élastique.

Soulignons d'autre part la très grande ductilité des alliages Fe-33 % Mn tractionnés à −196°C. Un allongement de 88 % est enregistré pour l'alliage F (homogénéisé) en raison de la transformation de l'austénite en martensite ε, induite par la déformation plastique, comme c'est le cas des aciers austénitiques Fe-Cr-Ni (aciers « Trip »).

On observe cependant que pour les deux compositions choisies (25 et 33 % Mn) ce sont les alliages B et E, avec ségrégation mais ayant subi un traitement de morcellement de la structure de coulée et de suppression des tensions internes de solidification, qui présentent le meilleur compromis de résistance mécanique en traction et de ductilité (*cf.* tableau I, alliage E : E 0,2-19 daN/mm^2 contre 13 daN/mm^2 pour les alliages D et F, tout en conservant un allongement de 41 % à ± 25° et de 75 % à −196°C).

La ségrégation interdendritique peut donc être bénéfique lorsqu'elle est obtenue aussi fine que possible et pour un bon choix de composition, sous forme d'un réseau tridimensionnel de liserés en forme de nid d'abeille d'austénite stable, contenant entre ses mailles des îlots dendritiques (plus pauvres en manganèse) qui peuvent se transformer à froid et/ou par déformation, sans danger, en une martensite (ε) plus dure qui renforcera l'alliage (pl. I, *fig.* 1 à 4). Si par hasard des fissures se forment, les mailles du réseau interdendritique, plus riches en manganèse, restant toujours austénitiques agiront comme obstacles efficaces à la propagation de toute fissure potentielle créée lors de la déformation.

Comme déjà mentionné, il est impératif, pour ces alliages cryogéniques, de supprimer les tensions internes de solidification et de subdiviser le grain par un processus de polygonisation ou par une recristallisation *in situ*, sans effacer pour autant la ségrégation. A cette fin,

nous avons opté pour un traitement thermomécanique de réduction de l'épaisseur de 33 % par laminage, à température ambiante pour les alliages Fe-33 % Mn et à 925°C pour ceux contenant 25 % Mn, suivi d'un recuit de 25 mn à 925°C.

Les microstructures observées en métallographie ont été vérifiées aux rayons X.

Enfin, il est évident que l'exploitation de la ségrégation interdendritique de coulée, qui peut être appliquée à d'autres systèmes, peut être utilisée pour la préparation d'alliages plus complexes (ternaires) résistants à l'oxydation et aux températures élevées.

(*) Remise le 25 juin 1979, acceptée après révision le 25 février 1980.

[1] A. BERGHEZAN et A. FOURDEUX, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 829.

[2] A. BERGHEZAN et A. FOURDEUX, *Metallography*, 5, 1972, p. 489-599.

[3] H. SCHUMANN, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 38, 8, août 1967, p. 647-656.

[4] H. SCHUMANN et K. GOODKNECHT, *Parkt. Metallogr.*, n° 5, 1968, p. 178-186.

[5] A. HOLDEN, J. D. BOLTON et E. R. PETTY, *J. Iron and Steel Institute*, septembre 1971, p. 721-727.

[6] K. SIPOS, L. REMY et A. PINEAU, *Metallurgical Trans. A.*, 7 A, juin 1976, p. 857-864.

[7] G. T. HADDICK, L. D. THOMPSON, E. R. PARKER et V. F. ZACKAY, *Metal Progress*, novembre 1978, p. 37-40.

[8] J. P. LEONARD, *Nouveaux matériaux cryogéniques*, Travail de fin d'études présenté en vue de l'obtention du grade d'ingénieur civil métallurgiste, Laboratoire de Métallurgie physique, Louvain-la-Neuve, 1977.

[9] X. DE HULST, *Exploitation de la ségrégation de coulée dans les alliages fer-manganèse pour utilisations cryogéniques*, travail de fin d'études présenté en vue de l'obtention du grade d'ingénieur civil métallurgiste, Laboratoire de Métallurgie physique, Louvain-la-Neuve, 1978.

[10] A. BERGHEZAN et J. CHARLES, Contrats de recherche n° 7612-1 à 3 du Centre de Recherche du Manganèse à Paris, *Nouveaux alliages riches en manganèse pour des applications en cryogénie*, Laboratoire de Métallurgie physique, Louvain-la-Neuve, juin 1976-mars 1979.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Faculté des Sciences appliquées, Université catholique de Louvain,
1348 *Louvain-la-Neuve, Belgique.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale à 123 K du trichlorure de phosphore PCl_3.* Note (*) de **Renée Enjalbert, Jean-Michel Savariault** et **Jean-Pierre Legros**, présentée par Fernand Gallais.

PCl_3 cristallise dans le système orthorhombique; le groupe spatial est P*n m a*. Les molécules PCl_3 s'empilent de manière à former, autour du phosphore et de son doublet électronique, un prisme trigonal bicapé (coordinence 8). Cette structure est isotype de PBr_3 et peut être comparée à $POCl_3$.

PCl_3 is orthorhombic, space group P n m a. The PCl_3 molecules are packed in such a way the phosphorus atoms and their lone pairs are surrounded by bicapped trigonal prisms of chlorine (CN = 8). This structure, isostructural with PBr_3, can be compared with $POCl_3$.

La stéréoactivité à l'état solide des doublets électroniques non liés [1] peut être appréhendée par la comparaison et le traitement systématiques de nombreuses données structurales. Les trichlorures et tribromures des éléments de la colonne VA semblent appartenir à deux types structuraux distincts en raison d'une coordinence différente de l'élément central ([2], [3]). Un premier type correspond à une coordinence 8 (prisme trigonal bicapé, groupe spatial P*n m a*) et regroupe NCl_3, $SbCl_3$, $SbBr_3$ β, $BiCl_3$ et $BiBr_3$. Le second type correspond à une coordinence 9 (prisme trigonal tricapé, groupe spatial $P2_1 2_1 2_1$) et se rencontre dans $AsBr_3$ et $SbBr_3$ α. Cette classification a été en partie complétée dans de précédents travaux ([2], [3]) avec les études structurales relatives à PBr_3 (premier type *Pnma*) et $AsCl_3$ (second type $P2_1 2_1 2_1$). Des résultats partiels relatifs à PCl_3 avaient été obtenus; son étude cristallographique complète est rapportée dans la présente Note.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le trichlorure de phosphore PCl_3, liquide à la température ordinaire, est introduit dans un capillaire de Lindemann sous atmosphère d'argon. Le monocristal est ensuite élaboré directement sur un diffractomètre « CAD4-Nonius » à l'aide

TABLEAU

PCl_3 : données physiques et cristallographiques

Température de fusion : 161 K.
Système : orthorhombique.
Groupe spatial : P*n m a* (Z = 4).
Paramètres cristallins à T = 123 K : a = 8,042 5 (8) Å; b = 9,369 1 (7) Å; c = 6,079 4 (4) Å.
Densité RX (g/cm^3) : 1,99.
Facteur de fiabilité : R = 0,029 pour 655 réflexions *h k l*.
Paramètres atomiques :

	x/a	y/b	z/c	B (*) ($Å^2$)
Cl1.	0,098 17 (8)	0,083 26 (6)	0,262 7 (1)	3,13
Cl2.	0,195 9 (2)	1/4	−0,161 5 (2)	3,94
P.	0,018 44 (9)	1/4	0,075 0 (2)	2,00

Paramètres thermiques (10^5) :

	β_{11} (**)	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl1.	1 594 (11)	628 (6)	2 074 (16)	−186 (6)	−345 (11)	357 (8)
Cl2.	2 166 (20)	730 (9)	2 477 (27)	0	1 337 (20)	0
P.	692 (10)	610 (8)	1 408 (20)	0	−60 (11)	0

(*) Facteurs de température équivalents aux facteurs de température anisotropes utilisés pour l'affinement.
(**) Le facteur de température est de la forme :

$$\exp(-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl)).$$

d'un dispositif, décrit par Fauvet [4], permettant de réaliser une succession de cristallisations et fusions sous jet d'azote froid. Les données de diffraction ont été collectées à 123 K pour la radiation K_α du molybdène. Le tableau regroupe les principaux résultats cristallographiques relatifs à PCl_3. La structure a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson et affinée jusqu'à un facteur de fiabilité $R=0,029$ pour 655 réflexions par une méthode de moindres carrés. Les extinctions systématiques observées sont compatibles avec les groupes d'espace $P\,n\,m\,a$ et $P\,n\,2_1\,a$. Une étude par résonance quadripolaire nucléaire [5] montre clairement, par la présence de deux signaux seulement, que deux des trois atomes de chlore se déduisent l'un de l'autre par un élément de symétrie. Il est donc raisonnable de retenir le groupe d'espace $P\,n\,m\,a$.

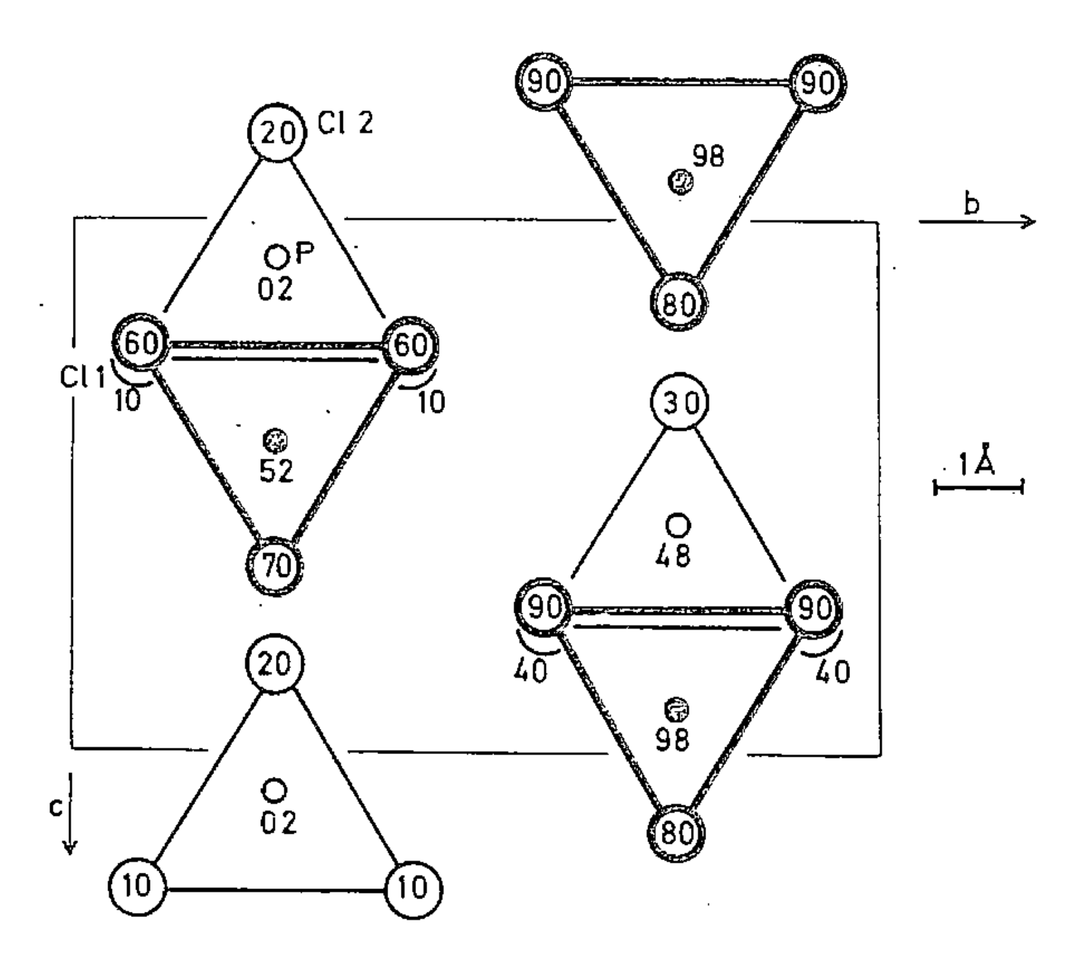


Fig. 1. — Projection sur le plan (100) de la maille de PCl_3
(la côte indiquée représente $x/a * 100$).

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE. — Le trichlorure de phosphore, comme les autres trihalogénures des éléments VA, est constitué de molécules discrètes PCl_3 de forme pyramidale. Celles-ci s'empilent comme l'indique la figure 1. Les longueurs de liaison et les angles observés dans le solide et indiqués sur la figure 2 sont remarquablement proches des valeurs obtenues par micro-ondes sur PCl_3 gazeux (P — Cl = 2,04 Å et Cl — P — Cl = 100,3°).

Le doublet électronique E du phosphore complète sa coordinence qui est donc tétraédrique (PCl_3E). Cependant, en tenant compte des interactions à moyenne distance, il apparaît que le phosphore et son doublet sont situés à l'intérieur d'un prisme trigonal bicapé (coordinence 8) dont les sommets sont occupés par des atomes de chlore (*fig.* 2). Cet environnement est exactement celui de l'élément M dans les trihalogénures MX_3E (M = N, P, Sb, Bi; X = Cl, Br) de type $P\,n\,m\,a$ et en particulier PBr_3E [3].

Dans le cadre d'une systématique de l'influence stéréochimique du doublet électronique, une formule est proposée pour représenter la distance M-E dans les édifices de type MX_3E [3], E localisant le centre de la sphère d'influence de la paire non liée. L'application de cette formule à PCl_3E donne P-E = 1,27 Å, directement comparable avec la distance P-E = 1,25 Å dans PBr_3E [3], et en bon accord avec les prévisions de Galy, Meunier, Andersson et Aström [1] : P-E = 1,23 Å.

La structure de PCl_3E indique l'isotypie avec PBr_3E et est comparable à celle de $POCl_3$ résolue par Olie [6] ainsi que le montre la figure 2. La distance P-O = 1,46 Å, supérieure à la distance P-E, est responsable de l'allongement des distances P-Cl intermoléculaires. Sur la

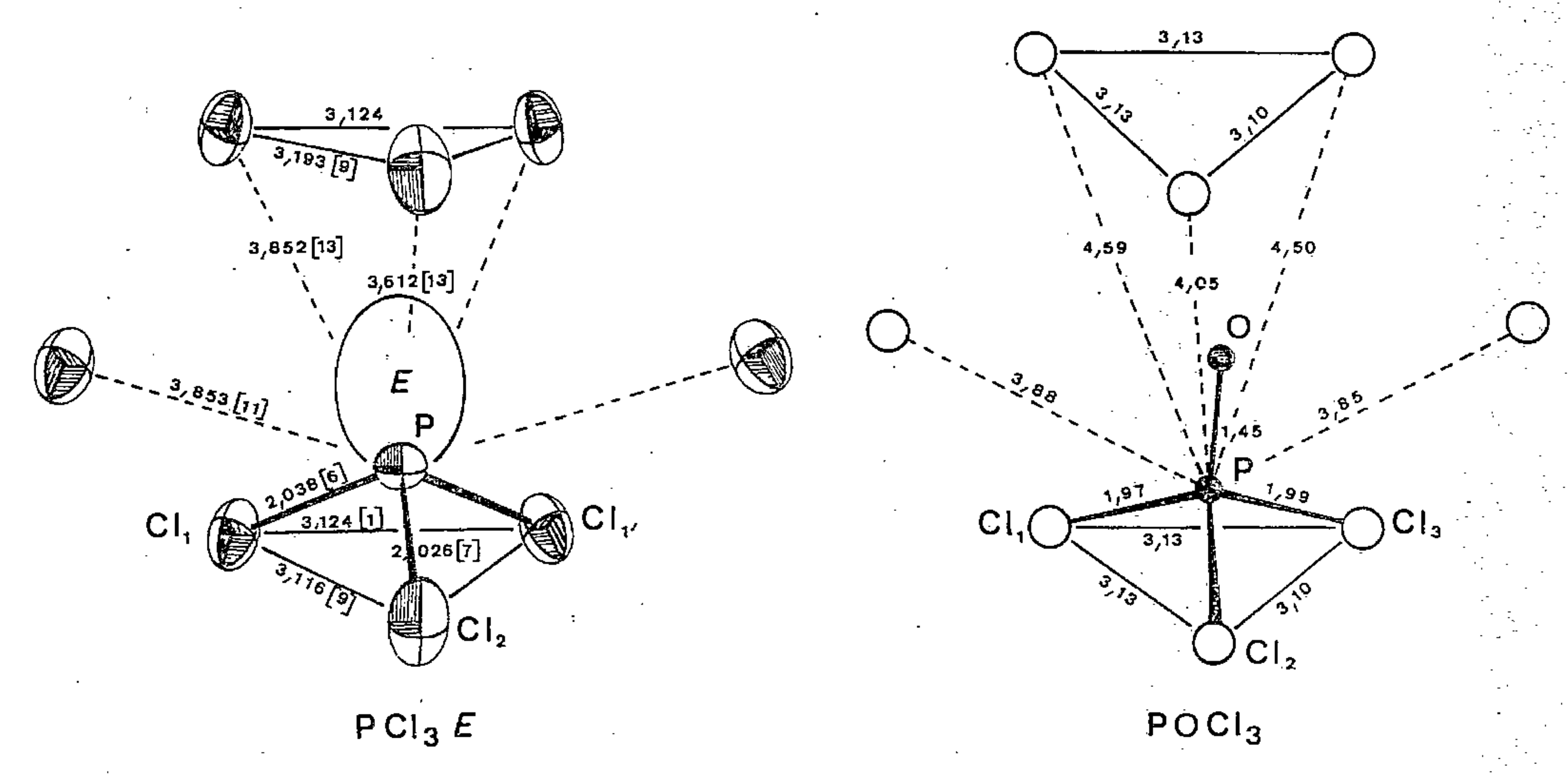


Fig. 2. — Comparaison de l'environnement du phosphore dans PCl_3 et $POCl_3$ (distances exprimées en angströms).
Angles :
dans PCl_3E :

Cl1 – P – Cl2 = 100, 1 (3)°, Cl1 – P – Cl1' = 100, 1 (2);

dans $POCl_3$:

Cl1 – P – Cl2 = 105,3°, Cl1 – P – Cl3 = 104,5°, Cl2 – P – Cl3 = 103,3°.

base de la similitude des structures de PCl_3E, PBr_3E, $POCl_3$ et $POBr_3$, et compte tenu des études de résonance quadripolaire de PCl_3E [5], PBr_3E [7] et $POBr_3$ [8] qui indiquent sans ambiguïté la présence du miroir existant dans le groupe d'espace $Pnma$, il est raisonnable d'avancer que $POCl_3$ appartient lui aussi à ce groupe d'espace et non au groupe $Pn2_1a$ [6].

(*) Remise le 10 mars 1980, acceptée le 17 mars 1980.

[1] J. Galy, G. Meunier, S. Anderson et Å. Aström, *J. Solid State Chem.*, 13, 1975, p. 142.
[2] R. Enjalbert et J. Galy, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 259.
[3] R. Enjalbert et J. Galy, *Acta Cryst.*, B 35, 1979, p. 546.
[4] G. Fauvet, *Thèse de 3e cycle*, Université de Clermont-Ferrand, n° 524, 1977.
[5] G. Semin, T. A. Babushkina et G. G. Jacobson, *Primenenie Yadernogo Kvadrupol'nogo Resonansa vo Khimii*, Leningrad, Izdatelistvo Khimiya, 1972.
[6] K. Olie, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 1459.
[7] H. Robinson, H. D. Dehmelt et W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 511.
[8] T. Okuda, K. Hosokawa, K. Yamada, Y. Furukawa et H. Negita, *Inorg. Chem.*, 14, 1975, p. 1207.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,
205, *route de Narbonne*, 31400 *Toulouse.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Existence d'espèces homoconjuguées de l'acide periodique dans le carbonate de propylène.* Note (*) de **Annie Portalier, Elisabeth Nivaud, Patrick Boucly** et **Michel Guernet**, présentée par René Truhaut.

L'existence de quatre espèces associées de l'acide periodique est mise en évidence dans le carbonate de propylène, solvant déjà connu pour favoriser les équilibres d'homoconjugaison.

La formation de ces espèces complexes est suivie par l'intermédiaire de titrages potentiométrique et conductimétrique.

Potentiometric and conductimetric titrations suggest different reactions of homoconjugation between periodate ions and periodic acid in propylene carbonate. Four species of these homoconjugates are described.

La préparation de periodates d'alkylammonium solubles en milieu organique permet désormais l'utilisation analytique du pouvoir oxydant de l'acide periodique en milieu anhydre ou faiblement aqueux.

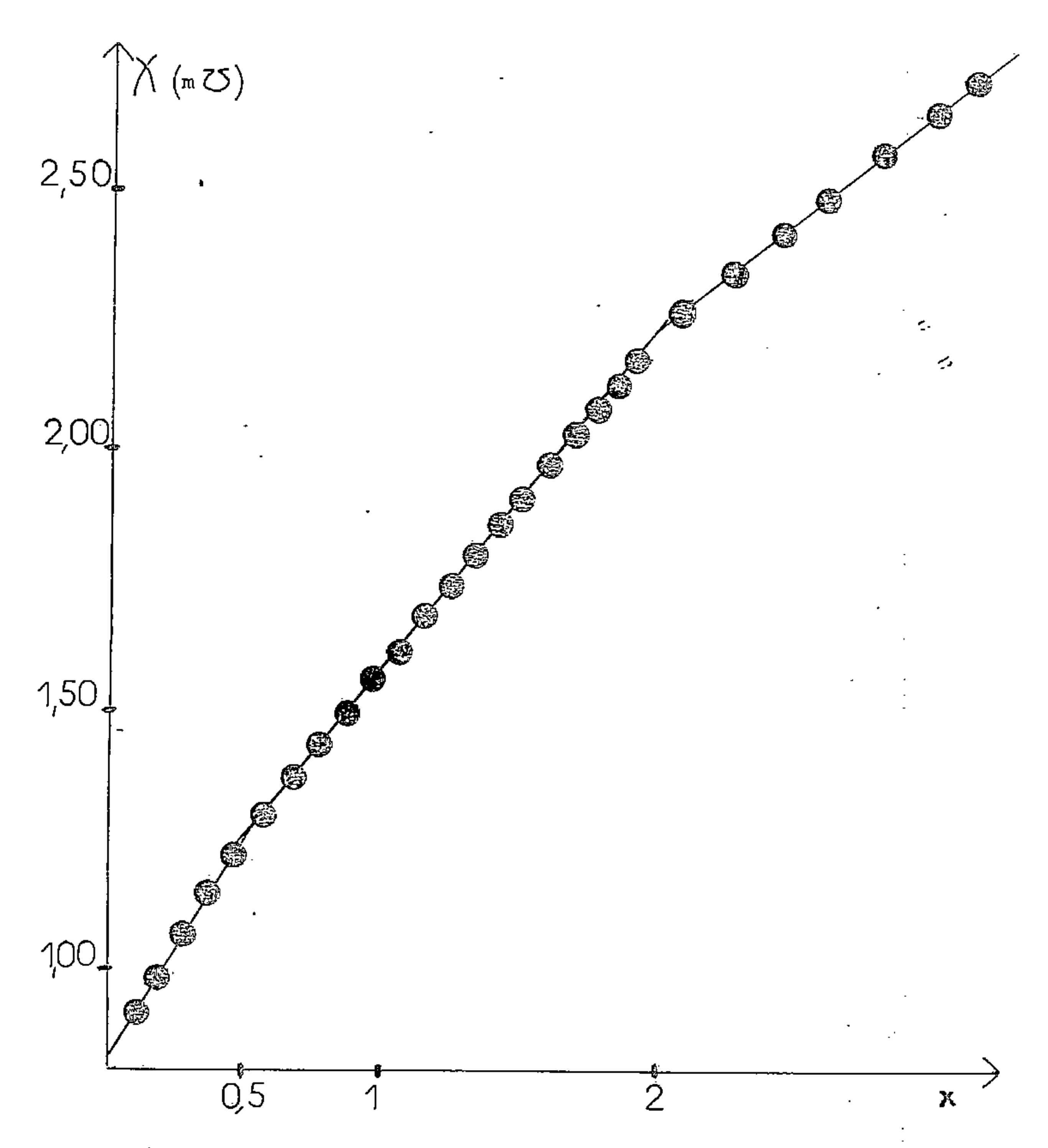


Fig. 1. — Titrage conductimétrique de l'acide periodique $1,75.10^{-4}$ M par le periodate de tétrabutylammonium 5.10^{-4} M.

L'étude des courbes de titrage, soit de l'ion periodate par l'acide periodique, soit de l'acide periodique par l'ion periodate, dans le carbonate de propylène, avec indications potentiométrique et conductimétrique, a permis de mettre en évidence l'existence de formes associées relativement stables. Il est en effet connu que le carbonate de propylène, solvant très dissociant, favorise la formation d'espèces « homoconjuguées » [2].

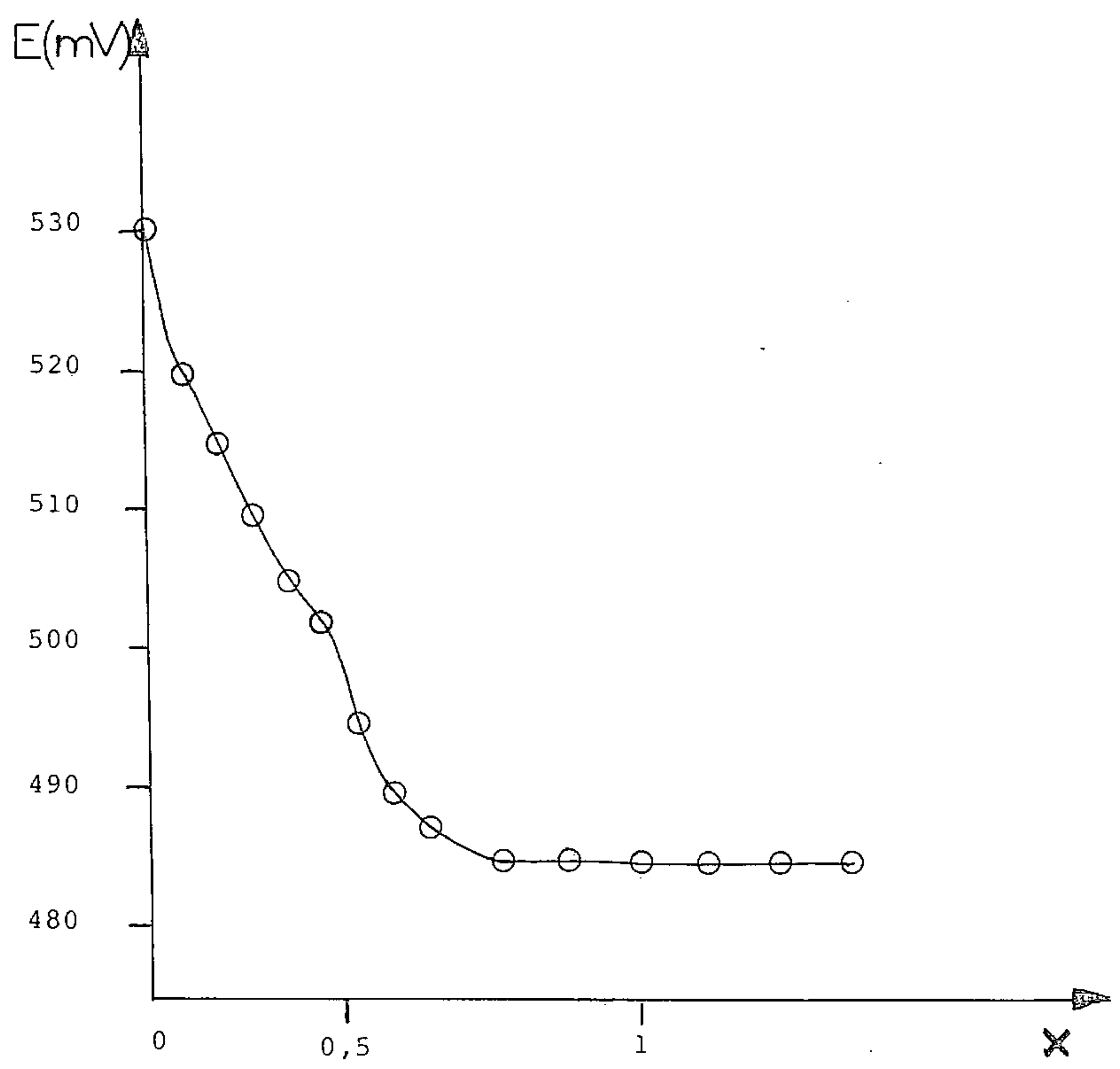


Fig. 2. – Titrage potentiométrique de l'acide periodique 1,39. 10^{-3} M par le periodate de tétrabutylammonium 10^{-2} M.

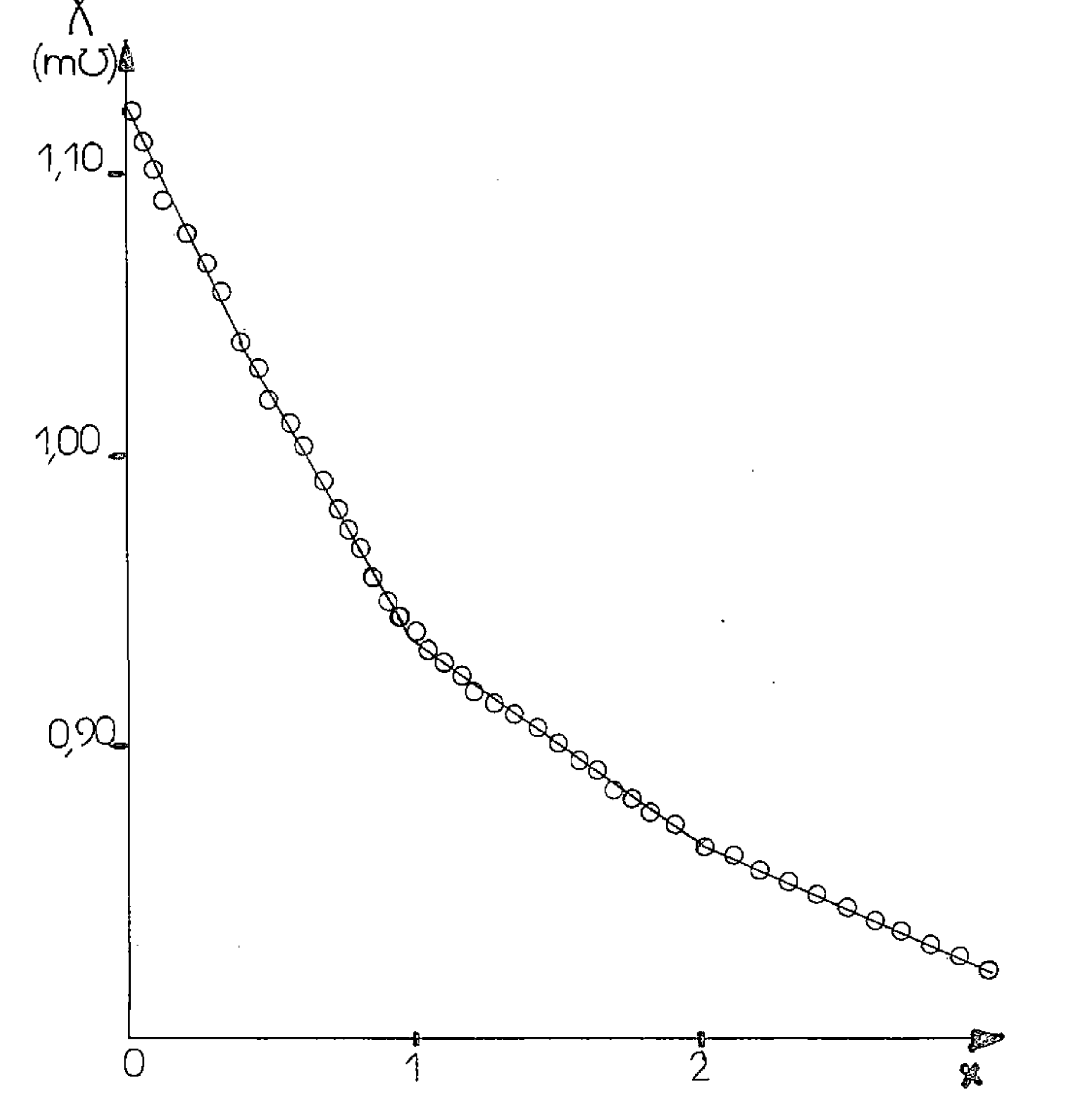


Fig. 3. – Titrage conductimétrique du periodate de tétrabutylammonium 1,8. 10^{-3} M par l'acide periodique 5,9. 10^{-3} M.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Les mesures conductimétriques permettent la détection facile des points équivalents en raison des mobilités différentes des complexes anioniques formés.

La courbe (*fig.* 1) correspondant au titrage d'une solution d'acide periodique par une solution titrée de periodate de tétrabutylammonium présente deux points d'inflexion correspondant à des fractions molaires de réactif titrant ajoutées, égales à la moitié et au double de celles du composé étudié ($x_1=0{,}5$ et $x_2=2$: x représentant la fraction molaire de réactif ajouté).

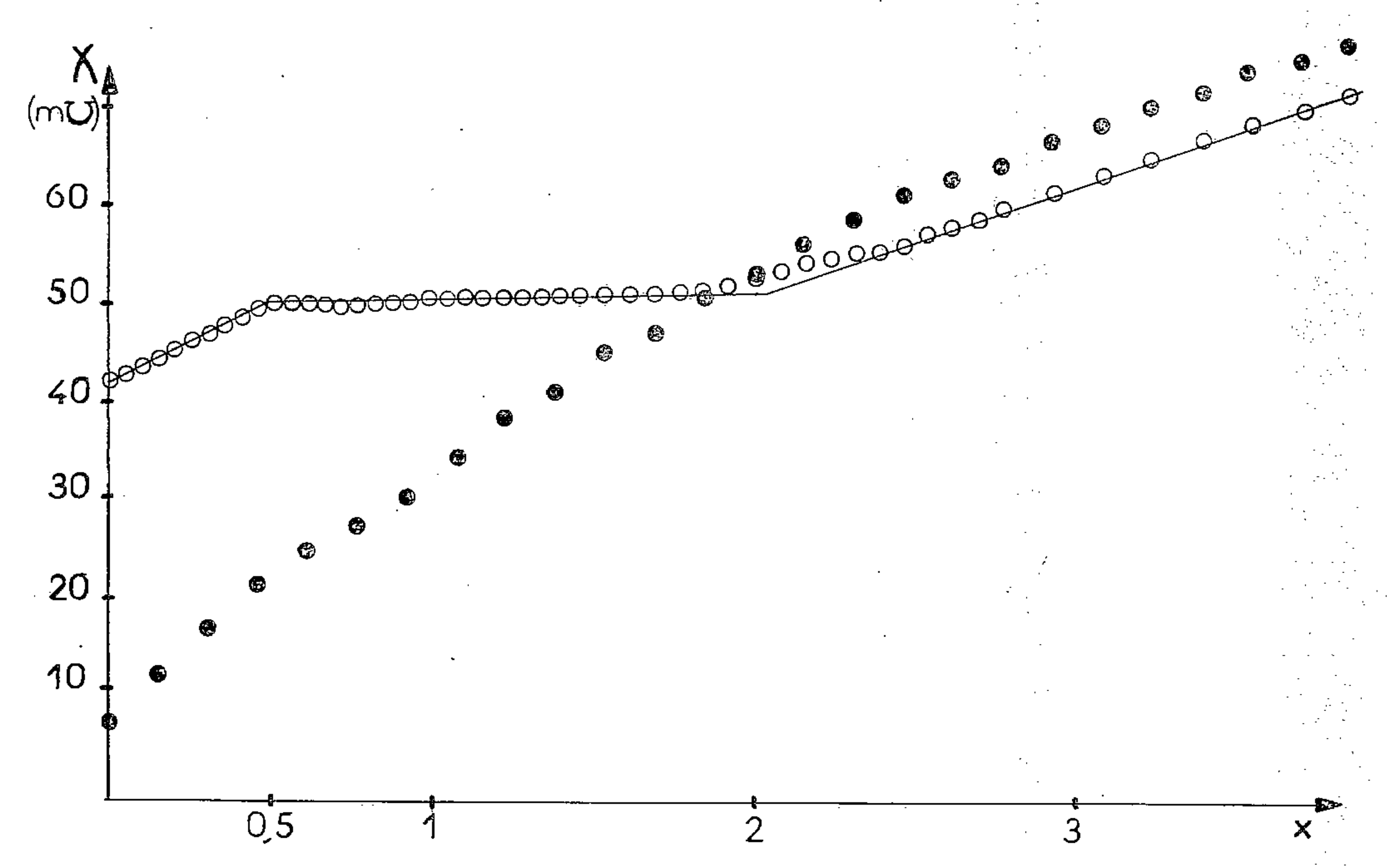


Fig. 4. — Titrage conductimétrique par une solution titrée d'acide perchlorique 5, 106.10^{-3} M : ○, d'une solution de periodate de tétrabutylammonium 1, 57.10^{-3} M : ⊛, d'une solution de carbonate de propylène.

Ces résultats permettent de proposer les réactions chimiques suivantes montrant la formation de deux espèces homoconjuguées :

pour $x=0{,}5$:

$$2\,HIO_4+IO_4^- \rightarrow [(HIO_4)_2IO_4]^-,$$

pour $x=2$:

$$[(HIO_4)_2IO_4]^-+3\,IO_4^- \rightarrow 2\,[HIO_4(IO_4)_2]^{2-}.$$

L'existence de ces espèces homoconjuguées peut être confirmée en effectuant le même titrage suivi par potentiométrie à courant nul à l'aide d'une électrode de verre. La courbe potentiométrique (*fig.* 2) obtenue présente un point d'inflexion pour $x=0{,}5$; cependant il n'apparaît pas de variation de potentiel pour $x=2$; ce fait est expliqué par la réponse médiocre de l'électrode de verre dans le carbonate de propylène, pour les milieux neutre et basique [3].

Le titrage conductimétrique inverse, du periodate de tétrabutylammonium par une solution d'acide periodique, permet de confirmer ces résultats. La courbe de titrage (*fig.* 3) montre l'existence de deux points équivalents pour $x=1$ et $x=2$, et une légère inflexion pour $x=0{,}5$.

Les réactions chimiques correspondantes peuvent s'écrire :
pour $x=0,5$:

$$2\,IO_4^- + HIO_4 \rightarrow [HIO_4(IO_4)_2]^{2-},$$

pour $x=1$:

$$[HIO_4(IO_4)_2]^{2-} + HIO_4 \rightarrow 2\,[HIO_4(IO_4)]^-,$$

pour $x=2$:

$$[HIO_4(IO_4)]^- + HIO_4 \rightarrow [(HIO_4)_2\,IO_4]^-.$$

Ces résultats confirment donc l'existence des deux formes homoconjuguées mises en évidence préalablement et suggèrent la formation d'un complexe supplémentaire : $[(HIO_4)IO_4]^-$. L'existence de cette troisième espèce peut être également montrée en effectuant le titrage conductimétrique d'une solution de periodate de tétrabutylammonium par une solution d'acide fort tel que l'acide perchlorique. Il apparaît en effet (*fig.* 4) deux points équivalents pour $x=0,5$ et $x=1$ correspondant aux réactions suivantes :
pour $x=0,5$:

$$2\,IO_4^- + H^+ \rightarrow [HIO_4(IO_4)]^-,$$

pour $x=2$:

$$[HIO_4(IO_4)]^- + 3\,H^+ \rightarrow 2\,[HIO_4,\,H]^+.$$

A partir de ces différents résultats, il peut être prévu plusieurs équilibres correspondant aux différentes formes complexes associées de l'acide periodique dans le carbonate de propylène :

$$[(HIO_4)IO_4]^- \leftrightarrows HIO_4 + IO_4^-,$$

$$[(HIO_4)_2\,IO_4]^- \leftrightarrows 2\,HIO_4 + IO_4^-,$$

$$[(HIO_4)(IO_4)_2]^- \leftrightarrows HIO_4 + 2\,IO_4^-,$$

$$[HIO_4,\,H^+] \leftrightarrows HIO_4 + H^+.$$

L'existence de tels composés explique la complexité des cinétiques d'oxydation des α-diols par les periodates en milieu non aqueux ([1], [4]).

(*) Remise le 17 mars 1980.

[1] M. GUERNET, E. ESPINASSOU-NIVAUD et M. HAMON, *Ann. pharm. fr.*, 31, 1973, p. 343.
[2] J. TALARMIN, M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ, *J. Chem. Research* (M), 1977, p. 319-327.
[3] A. PORTALIER, *Doctorat d'État ès Sc. Pharm.*, Châtenay-Malabry, n° 75 E, 1978.
[4] A. PORTALIER, E. ESPINASSOU-NIVAUD, P. BOUCLY et M. GUERNET, *Talanta*, 24, 1977, p. 749.

Laboratoire de Chimie analytique, Centre d'Études pharmaceutiques,
rue J.-B. Clément, 92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Le système bromo-3 pyridine-acide fluorosulfurique. Étude de la protonation et de la liaison hydrogène.* Note (*) de **Claude Belin, Seyed Ali Reza Pichvay** et **Jacqueline Potier**, présentée par Gaston Charlot.

Le système bromo-3 pyridine-acide fluorosulfurique a été étudié par analyse thermique différentielle, spectroscopie de vibration et diffraction X. Quatre composés définis ont été mis en évidence par ATD; les trois premiers (2.1, 1.1 et 1.2) sont à fusion congruente, le dernier (1.3) à limite de congruence. Le composé 2.1 est constitué d'un ion fluorosulfate libre et d'un cation homoconjugué $BrPyH^+BrPy$ à liaison hydrogène NHN moyenne. Le composé 1.1 est un fluorosulfate de bromopyridinium alors que les composés 1.2 et 1.3 sont respectivement des hydrogénodifluorosulfate et dihydrogénotrifluorosulfate de bromopyridinium. Les paramètres cristallins et les groupes d'espace sont donnés pour les composés 1.1 et 2.1.

The 3-bromopyridine-fluorosulfuric acid was investigated by differential thermal analysis, vibration spectroscopy and X-ray diffraction. Four defined compounds have been characterized by DTA; 2.1, 1.1 and 1.2 compounds melt congruently while 1.3 is nearly congruent. The 2.1 compound is constituted of a free fluorosulfate anion and a homoconjugated $BrPyH^+BrPy$ cation with a medium NHN hydrogen bonding. The 1.1 compound is merely the fluorosulfate of bromopyridinium while the 1.2 and 1.3 compounds must be regarded as respectively the hydrogenodifluorosulfate and dihydrogenotrifluorosulfate of bromopydirinium. Crystal parameters and space groups are given only for 1.1 and 2.1 compounds.

La protonation des bases pyridine ou pyridines monosubstituées par des acides minéraux ou organiques a fait l'objet de quelques travaux ([1], [4]). L'interaction de la bromo-3 pyridine avec l'acide perchlorique a été particulièrement étudiée ([5], [6]).

L'objet de ce travail est l'étude (par ATD, spectroscopie de vibration et diffraction X) du système bromo-3 pyridine (BrPy)-acide fluorosulfurique (HSO_3F).

Partie expérimentale. — BrPy est un produit « Merck » pour synthèse, HSO_3F est un produit « Fluka purum » purifié par double distillation sous vide dynamique. L'acide deutériofluorosulfurique (DSO_3F) est préparé en plusieurs étapes : préparation de l'anhydride sulfurique (SO_3) [7], de l'acide deutériosulfurique (D_2SO_4) et de l'acide deutériofluorhydrique (DF).

Équilibres liquide-solide. — Le diagramme des équilibres liquide-solide est représenté sur la figure 1, il met en évidence l'existence de quatre composés définis dont trois sont à fusion congruente et le dernier à limite de congruence :

$2BrPy.HSO_3F$ (2.1),	$T_f = 39{,}4 \pm 0{,}2°C$;
$BrPy.HSO_3F$ (1.1),	$T_f = 58{,}5 \pm 0{,}2°C$;
$BrPy.2HSO_3F$ (1.2),	$T_f = -5{,}4 \pm 0{,}2°C$;
$BrPy.3HSO_3F$ (1.3),	$T_d = -46{,}2 \pm 0{,}2°C$.

Spectroscopie de vibration dans l'état solide. — Les spectres infrarouges des composés mis en évidence par ATD sont représentés sur la figure 2; les attributions ont été faites par comparaison avec les spectres des homologues deutériés [8]. Dans ce mémoire, seule est donnée la bande caractéristique de $\nu_{as}SO_3$ pour le composé deutérié 2.1 (*d*).

L'ensemble des spectres est caractérisé par l'apparition des vibrations de l'ion fluorosulfate plus ou moins perturbées selon le composé. Autour de 1 250, 1 030 et 710 cm^{-1}, on trouve respectivement les vibrations $\nu_{as}SO_3$ ν_sSO_3 et νSF de l'ion fluorosulfate, en accord avec les données Raman des composés 1.1 et 2.1 [8]. Sur tous les spectres, à l'exclusion de celui du composé 2.1, on observe pour la vibration $\nu_{as}SO_3$ la levée de dégénérescence caractéristique de fortes interactions chimiques sur l'ion fluorosulfate; cet éclatement est de 55 cm^{-1} (1.1),

100 cm^{-1} (1.2) et 130 cm^{-1} (1.3). Dans le cas du composé 2.1, on observe pour ν_{as} SO_3 une bande à 1 270 cm^{-1} avec un léger épaulement à 1 290 cm^{-1}; dans ce cas, la levée de dégénérescence traduit mieux un effet de champ cristallin qu'une interaction chimique sur l'ion fluorosulfate.

Le composé 1.1 est donc un fluorosulfate de bromopyridinium où le cation, comme le montre la bande large de valence νNH^+ à 2 900 cm^{-1} qui glisse par deutériation à 2 190 cm^{-1} ($\rho=1{,}32$), est engagé par liaison hydrogène faible (N—H...O) avec l'anion.

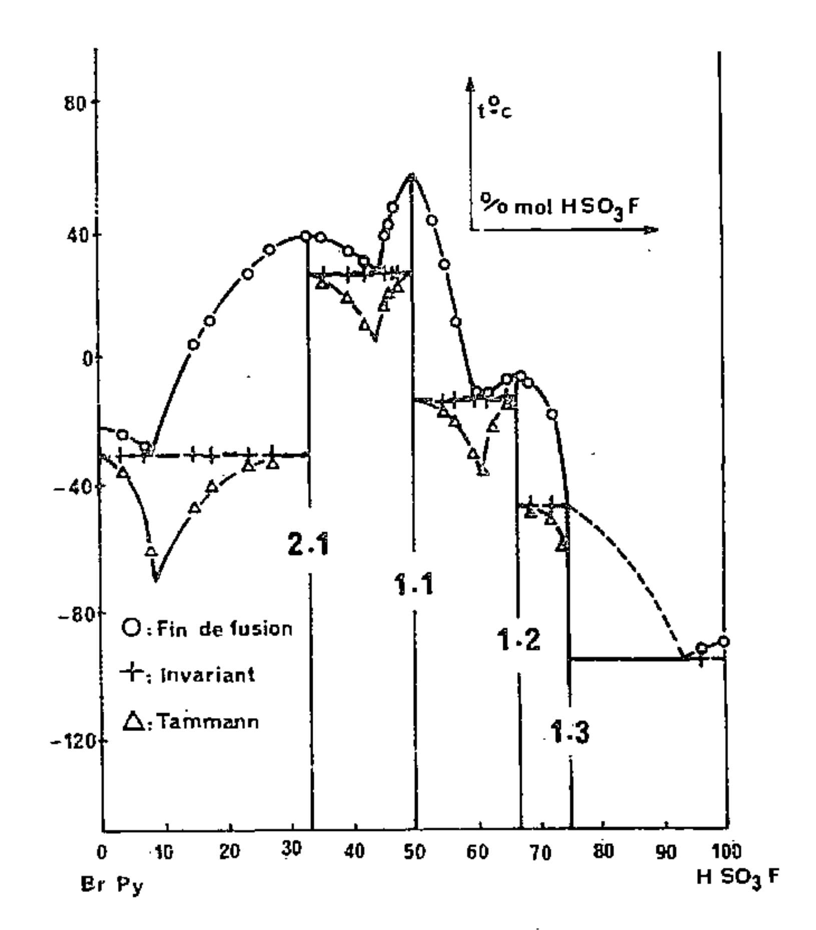


Fig. 1. — Diagramme des équilibres liquide-solide dans le système bromo-3-pyridine-acide fluorosulfurique.

Pour les composés 1.2 et 1.3, on observe, outre les vibrations de l'ion fluorosulfate, les vibrations caractéristiques d'un acide fluorosulfurique engagé par liaison hydrogène forte, en particulier, les vibrations de valence ν_{as} SO_2 respectivement à 1 425 et 1 430 cm^{-1} et à la même fréquence, 970 cm^{-1} (par rapport à l'acide $\Delta\nu=+7$ cm^{-1}), la vibration de valence $\nu S(OH)$.

On note, d'autre part, sur les spectres, deux massifs larges centrés autour de 1 100 cm^{-1}, pour le 1.2 et 1 250 cm^{-1} pour le 1.3, sans glissement isotopique apparent, ce qui est fréquent en pareil cas [9]. Ces bandes larges sont attribuées aux vibrations de valence νOH des molécules d'acide fluorosulfurique engagées par liaison hydrogène avec l'ion fluorosulfate; des fenêtres de transmission, ou effets Evans [10] (E), caractérisent classiquement la présence de ces liaisons hydrogène.

Dans le composé 1.2, l'anion est un anion homoconjugué hydrogénodifluorosulfate à liaison hydrogène OHO forte, semblable à celui observé dans $NaSO_3FHSO_3F$ [11]. Dans le cas du composé 1.3, on retrouve un anion fluorosulfate central solvaté fortement par deux molécules d'acide. Ces anions sont du même type que ceux caractérisés dans le cas de l'acide nitrique ([12], [13]).

Dans les deux cas, le cation est l'ion bromopyridinium qui, comme le montre le massif νNH^+ à 2 850 cm^{-1} ($\rho=1{,}32$) pour le composé 1.2 et 2 800 cm^{-1} ($\rho=1{,}30$) pour le composé 1.3, interréagit faiblement par liaison hydrogène N—H—O avec l'anion correspondant.

Le composé 2.1 est constitué de l'anion fluorosulfate libre et du cation homoconjugué $BrPyH^+BrPy$ à liaison hydrogène NHN de force moyenne (νNH^+ à 2 700 cm^{-1}, $\rho=1{,}31$);

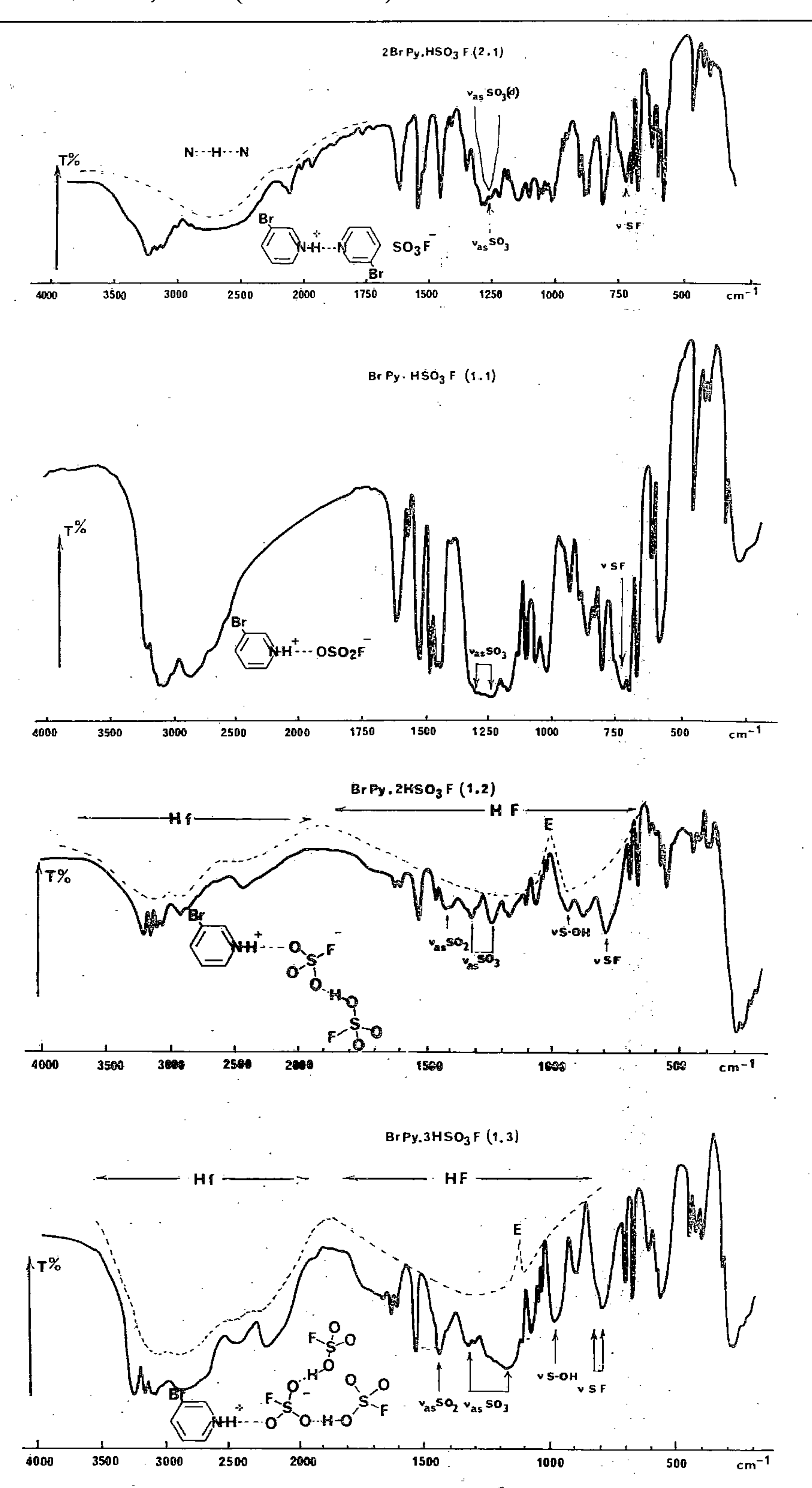


Fig. 2. — Spectres infrarouges entre 4000 et 200 cm^{-1} de : 2BrPy.HSO_3F, BrPy.HSO_3F, BrPy.2HSO_3F et BrPy.3HSO_3F. Hf, liaison hydrogène faible; HF, liaison hydrogène forte.

dans un précédent travail [5], nous avions caractérisé le perchlorate pour lequel la liaison NHN est plus forte (ν NH = 2 300 cm^{-1}).

Données cristallographiques. — Les monocristaux du composé 1.1 sont obtenus par refroidissement lent d'un mélange BrPy, HSO_3F à 57 % en mole d'acide. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 10,1; \quad b = 8,5 \quad \text{et} \quad c = 20,0\ \text{Å}, \quad V = 1\,733\ \text{Å}^3$$

groupe d'espace $P\,b\,c\,a$, 8 molécules par maille,

$$d_{obs} = 1,95; \quad d_c = 1,98.$$

Les cristaux du composé 2.1 sont obtenus par refroidissement lent d'un mélange à 18 % en mole d'acide.

Système monoclinique :

$$a = 10,6; \quad b = 21,2; \quad c = 24,4\ \text{Å}; \quad \beta = 103,6°; \quad V = 5\,372\ \text{Å}^3$$

groupe d'espace $P_{2_1/C}$, 16 molécules par maille,

$$d_{obs} = 1,86; \quad d_c = 2,05.$$

Conclusion. — Dans ce travail, on a caractérisé trois nouveaux sels de bromopyridinium associés aux anions fluorosulfate, hydrogénodifluorosulfate et dihydrogénotrifluorosulfate. Le quatrième sel est un fluorosulfate du cation homoconjugué de $(BrPyHBrPy)^+$.

(*) Remise le 17 mars 1980.

[1] D. Cook, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2009.
[2] R. Foglizzo et A. Novak, *J. Chim. Phys.*, 66-9, 1969, p. 1539.
[3] Z. Dega-Szafran, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 16-3, 1968, p. 115.
[4] T. Glowiak, L. Sobczyk et E. Grech, *Chem. Phys. Lett.*, 34, 1975, p. 292.
[5] C. Belin et R. Pichvay, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 435.
[6] C. Belin et J. Rozière, *Acta Cryst.*, B 36, 1980, p. 467.
[7] J. Bernard, *Thèse*, Paris, 1957.
[8] R. Pichvay, *Thèse*, Montpellier, 1980.
[9] V. Savelev et N. Sokolov, *Theoret. Eksp. Khim.*, 6, 1970, p. 174.
[10] J. Evans, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 507.
[11] C. Josson, M. Deporcq-Stratmains et P. Vast, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 820.
[12] S. Detoni, L. Diop, R. Gunde, D. Hadzi, B. Orel, A. Potier et J. Potier, *Spectrochemica Acta*, 35 A, 1979, p. 443.
[13] L. Diop et J. Potier, *J. Mol. Struct.*, 36, 1977, p. 191.

Laboratoire des Acides minéraux (L. A. 79),
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Nouveau verre au lithium à haute conductivité ionique.* Note (*) de **Jean-Pierre Malugani** et **Guy Robert**, présentée par Gaston Charlot.

L'étude des propriétés électriques d'un verre appartenant au système Li_2S-P_2S_5-LiI a été effectuée dans le domaine de températures compris entre la température ambiante et la température de transition vitreuse. L'énergie d'activation de conduction est voisine de 7,2 kcal.mole^{-1}. La conductivité ionique à 25°C, 10^{-3} $(\Omega.cm)^{-1}$, est comparable à celle des superconducteurs ioniques au lithium tels que Li_3N et alumine β Li-Na.

Studies of the electrical properties of (0.37 Li_2S-0.18 P_2S_5-0.45 *LiI*) *glass were carried out from room temperature to the glass transition temperature. The activation energy is of the order of* 7.2 *kcal.mole*$^{-1}$. *The ionic conductivity at* 25°C, 10^{-3} $(\Omega.cm)^{-1}$, *is in the same order of magnitude as the value for Li superionic conductors i.e.* Li_3N, *Li-Na* β *alumina.*

Les études effectuées sur les électrolytes solides vitreux du type MPO_3-MX avec M = Ag, Li et X = Cl, Br, I ([1]-[2]) ont permis de mettre en évidence de grandes analogies de comportement entre les verres conducteurs par les ions Ag^+ et les verres conducteurs par les ions Li^+, en particulier en ce qui concerne l'influence de la teneur en halogénure et de la nature de l'halogène sur les propriétés de conduction de ces matériaux : la conductivité est d'autant plus élevée que la teneur en halogénure est grande et que l'halogène est plus polarisable. Les conductivités maximales obtenues avec les verres au lithium sont toutefois très inférieures à celles de leurs homologues à l'argent, respectivement 10^{-6} et 10^{-2} $(\Omega.cm)^{-1}$ à 25°C. Cette différence résulte essentiellement de la plus faible solubilité des halogénures de lithium, en particulier de LiI, dans $LiPO_3$.

Dans le but d'améliorer la conductivité ionique des verres au lithium, plusieurs possibilités concernant soit le sel d'addition soit le verre utilisé comme support ont été envisagées. La substitution des halogénures par le sulfate [3] comme les modifications apportées au métaphosphate de lithium en changeant le rapport oxyde modificateur/oxyde formateur [4], si elles ont confirmé les analogies de comportement avec les verres à l'argent n'ont pas permis d'augmenter sensiblement la conductivité de ces matériaux.

Dans la ligne de ces travaux, le support vitreux à base d'oxydes (Li_2O-P_2O_5) a été remplacé par son homologue soufré (Li_2S-P_2S_5). Ce choix a été dicté par le fait que les composés soufrés présentent souvent des propriétés de conduction ionique supérieures à celles de leurs analogues oxydes [5] et que, compte tenu des résultats obtenus avec les verres Ag_2S-P_2S_5-AgI [6], la solubilité de l'iodure de lithium dans ce type de support pouvait être espérée égale ou supérieure à celle de LiI dans $LiPO_3$.

La préparation et les mesures électriques concernant le verre 0,37 Li_2S-0,18 P_2S_5-0,45 LiI font l'objet de cet article. La concentration en LiI dans ce matériau est voisine de la limite de solubilité de LiI dans un verre dont la composition correspond au thiopyrophosphate de lithium.

Le thiopyrophosphate de lithium, l'iodure de lithium ainsi que les verres synthétisés sont très hygroscopiques, aussi, leur manipulation et les mesures électriques ont été effectuées en boîte à gants à circulation d'argon équipée d'un four et de dispositifs de purification de l'eau, l'oxygène et l'azote. Les teneurs résiduelles en eau et oxygène contrôlées *in situ* à l'aide d'un hygromètre et d'un analyseur d'oxygène n'excédaient pas 2.10^{-6}.

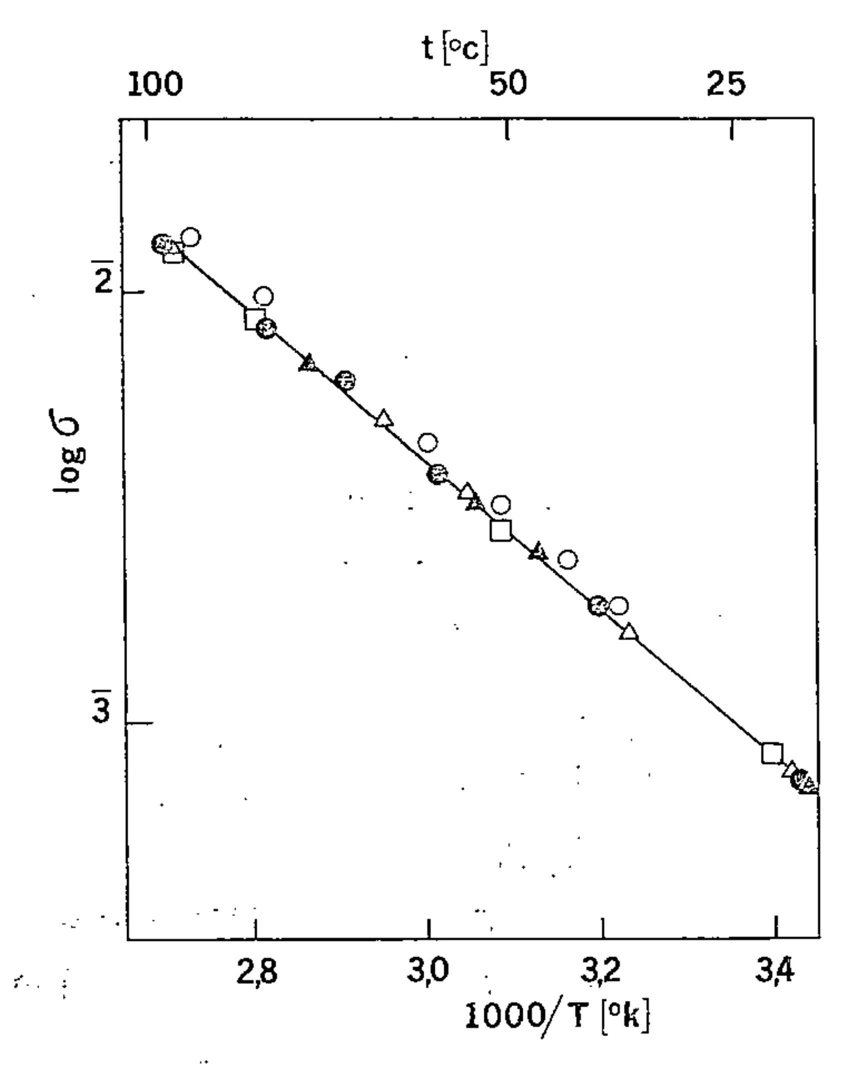
Le verre a été obtenu par mélange d'iodure et de thiopyrophosphate de lithium vitreux dans des tubes de silice scellés ensuite sous vide primaire, fusion puis trempe. Le mélange

fondu a été porté à 900°C pendant 10 mn avant d'être maintenu à une température voisine de 700°C pendant 30 mn. La trempe a été réalisée à 110°C.

La température de transition vitreuse du verre a été déterminée par ATD à l'aide de creusets de silice scellés sous vide primaire.

La présence de phase cristallisée a été recherchée par diffraction aux rayons X.

Des échantillons cylindriques ($\varnothing \simeq 9$ mm, $e \simeq 4$ à 6 mm) destinés aux mesures de conductivité totale ont été usinés sous atmosphère contrôlée d'argon, dans la masse obtenue après trempe. Des électrodes de platine ont été déposées sur chaque face de l'échantillon par pulvérisation cathodique à l'aide d'une station « Trion Alcatel » dont la chambre



Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température absolue : cycles n° 1 [○] n° 2, 3, 4, 5 [⊗ △ ▲ □]

d'évaporation est équipée d'une boîte à gants à atmosphère d'azote déshydraté par de l'anhydride phosphorique. La technique expérimentale de mesure, tracé des diagrammes d'impédance complexe, a déjà été décrite par ailleurs [7].

La méthode de la f.e.m. a été utilisée pour accéder au nombre de transport des ions Li^+ à l'aide de piles du type (I) Li/verre/PbI_2, Pb ou (II) Li/verre/AgI, Ag. Ces cellules ont été assemblées sous atmosphère contrôlée par pressage des électrodes sur le verre entre deux disques de platine.

Les mesures électriques ont été effectuées dans l'intervalle de températures compris entre la température ambiante et 100°C, cette température étant inférieure d'environ 20°C à la température de transition vitreuse du verre. Après avoir été recuit à 100°C, pendant 48 h, l'échantillon a été soumis à une série de 5 cycles « descente-montée » de température. Les variations de la conductivité totale observées au cours de ces cycles sont représentées sur la figure en fonction de la température.

La reproductibilité des mesures est obtenue dès le deuxième cycle : les valeurs de la conductivité suivent alors une loi du type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Ec}{RT}\right).$$

La conductivité σ à 25°C est de 10^{-3} $(\Omega.cm)^{-1}$, l'énergie d'activation de conduction E_c et le terme préexponentiel σ_0 sont respectivement de l'ordre de 7,2 kcal.mole^{-1} et 182 $(\Omega.cm)^{-1}$.

Les tensions en circuit ouvert des piles I et II décrites précédemment sont respectivement égales à 1,89 et 2,12 V. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs théoriques correspondant aux réactions de déplacement :

$$2\,Li + PBI_2 \rightarrow 2\,LiI + Pb\,(V_{th} = 1{,}90\,(8))$$

$$Li + AgI \rightarrow LiI + Ag\,(V_{th} = 2{,}10\,(8))$$

La conduction dans ce verre est donc de nature essentiellement ionique et est assurée par les ions Li^+.

La haute conductivité de ce verre, comparable à celle des meilleurs conducteurs par les ions Li^+ connus à ce jour ([9]-[12]), permet d'envisager son utilisation comme électrolyte dans les générateurs au lithium fonctionnant à température ambiante, la température de transition vitreuse condamnant son utilisation dans le domaine des températures supérieures à 120°C. Il resterait toutefois à déterminer le domaine d'électroactivité du matériau et à étudier sa stabilité en présence du lithium.

(*) Remise le 14 avril 1980.

[1] J. P. MALUGANI, A. WASNIEWSKI, M. DOREAU, G. ROBERT et A. ALRIKABI, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 427.
[2] J. P. MALUGANI et G. ROBERT, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 1075.
[3] J. P. MALUGANI, A. WASNIEWSKI, M. DOREAU et G. ROBERT, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 455.
[4] A. ABOU EL ANOUAR, *Thèse 3e cycle*, Besançon, 1979.
[5] M. RIBES, D. RAVAINE, J. L. SOUQUET et M. MAURIN, *Rev. Chim. min.*, 16, 1979, p. 339.
[6] J. P. MALUGANI, R. ROBERT et R. MERCIER, *Mat. Res. Bull.* (à paraître).
[7] D. RAVAINE et J. L. SOUQUET, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 693.
[8] J. G. GIBSON et J. L. SUDWORTH, in *Specific Energies of Galvanic Reactions*, Chapman and Hall Ltd., 1973.
[9] U. V. ALPEN, M. F. BELL et T. GLADDEN, *Electrochimica Acta*, 24, 1979, p. 741.
[10] B. A. BOUKAMP et R. A. HUGGINS, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 23.
[11] W. L. ROTH et G. C. FARRINGTON, *Science*, 196, 1977, p. 1332.
[12] M. S. WITTINGHAM et R. A. HUGGINS, in *Solid State chemistry*, R. S. ROTH et S. J. SCHNEIDER, ed., N.B.S. sp. Pub. 364, 1972, p. 139.
[13] Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la Société « SAFT-Leclanché ».

Laboratoire d'Électrochimie des Solides,
E.R.A. C.N.R.S. n° 810, Faculté des Sciences, 25030 Besançon Cedex.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude de l'influence de certains anions sur la corrosion par piqûre de l'étain.* Note (*) de **Christiane Sinicki,** présentée par Gaston Charlot.

Les ions chlorure, perchlorate, sulfate, nitrate, sont responsables de la corrosion par piqûre de l'étain en milieu aqueux. Les potentiels de piqûre au-delà desquels se développe ce type de corrosion ont été déterminés et sont fonctions de la nature de l'anion.

Chloride, perchlorate, sulphate and nitrate ions are responsible for pitting corrosion of tin in aqueous solutions. Pits initiate above a critical pitting potential. We determined its value which is characteristic of the nature of the anion.

L'étain est susceptible de se passiver dans des solutions aqueuses de pH variables ([1] à [4]). Néanmoins, contrairement à la théorie de Vijh [5] et d'après Abd El Wahab [6], il est sensible à la corrosion par piqûres. Plusieurs théories portant sur les mécanismes d'initiation des piqûres ont été publiées. Cependant, il est reconnu que les piqûres ne se forment qu'au-dessus d'un potentiel critique E_c reproductible pour un métal donné, dans un milieu déterminé. Les méthodes d'étude de ce type de corrosion font généralement appel soit à des tracés potentiocinétiques, soit à des mesures du potentiel de l'échantillon en fonction du temps, à courant nul en présence d'un oxydant ou à courant imposé.

Nous avons déterminé le potentiel de piqûre de l'étain dans différents milieux en utilisant ces méthodes électrochimiques. Le métal a une pureté de 99,95 %. Les potentiels mesurés sont exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène ENH.

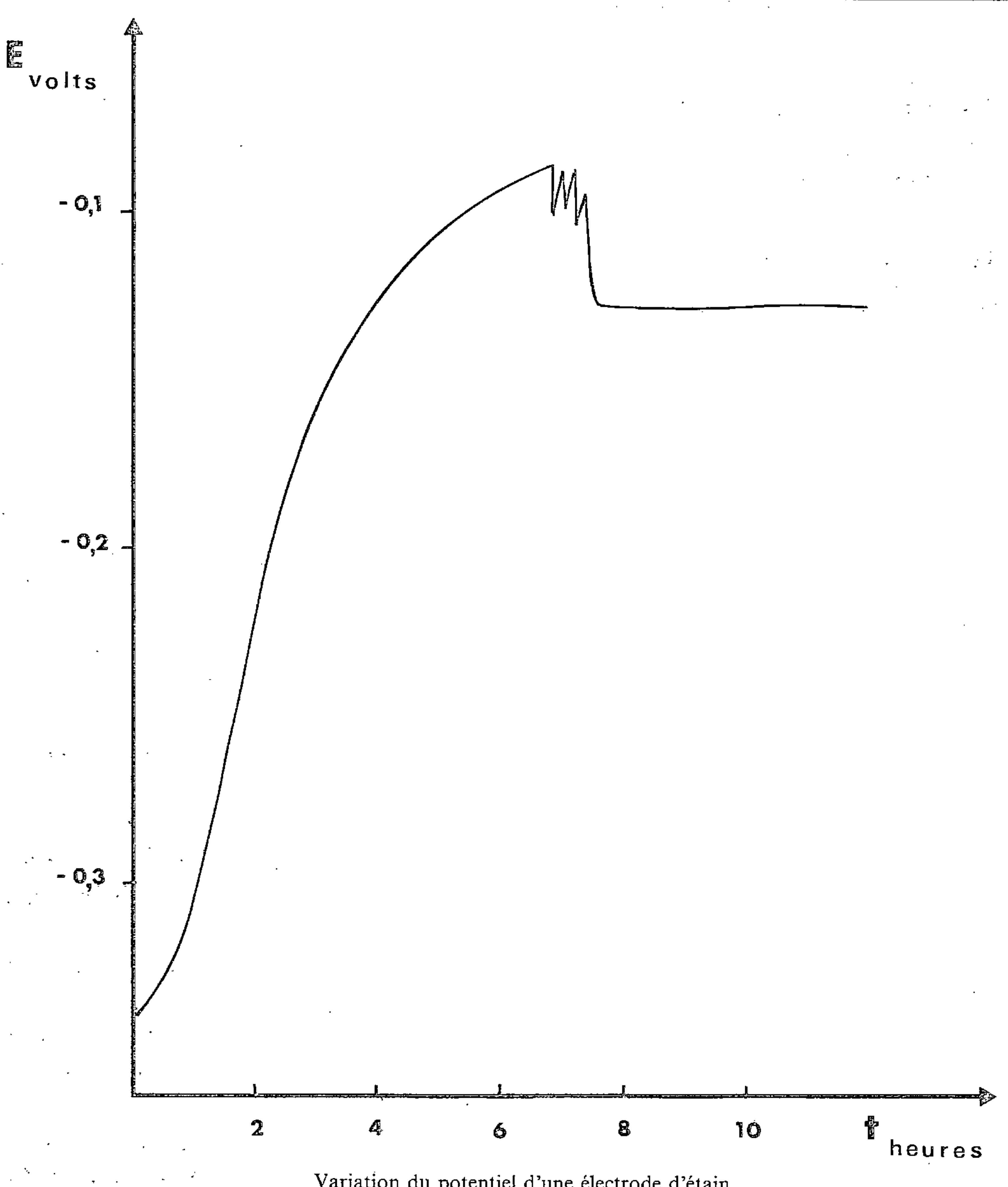
L'influence de la concentration d'un ion sur la rupture de passivité a d'abord été vérifiée par l'enregistrement de courbes voltampérométriques. En milieu acétate de sodium aéré 0,1 M, l'étain possède un domaine de passivité voisin de 2,5 V. L'addition de quantités variables de perchlorate de lithium dans une telle solution provoque l'apparition brutale d'un courant dans la zone passive et simultanément l'obtention de piqûres sur l'échantillon. Le potentiel auquel se situe la rupture de passivité est d'autant plus faible que la teneur en perchlorate est élevée. Les valeurs obtenues en milieu $LiClO_4$ 10^{-4} M, 10^{-3} M et 10^{-1} M sont respectivement de +1,75, +0,25 et −0,05 V.

Nous avons suivi ensuite l'évolution du potentiel de l'étain en fonction du temps, dans des solutions neutres aérées de perchlorate de lithium et de chlorure de sodium 0,1 M. Ce

TABLEAU

Potentiels de piqûres E_c (±0,01 V) *exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène.*

Milieu	Méthodes de mesure: $i=f(E)$ solution aérée	$i=f(E)$ solution désaérée	$E=f(t)$ solution aérée
KNO_3	+0,07	+0,06	–
$LiClO_4$	−0,04	−0,05	−0,05
NaCl	−0,08	−0,10	−0,09
K_2SO_4	−0,13	−0,13	–



Variation du potentiel d'une électrode d'étain
dans une solution aéré de NaCl 0,1 M (référence ENH).

potentiel varie de façon continue vers des valeurs plus nobles suivant une loi exponentielle, par suite de la formation d'une couche passive. En milieu NaCl, il évolue bien au-delà de la valeur limite notée par Abd El Wahab (−0,31 V) pour atteindre une valeur E_c de −0,09 V (*fig.*). La surface de l'échantillon présente alors des piqûres, non observables pour des valeurs de potentiel inférieures à E_c. A partir de cette valeur critique, E devient instable variant entre −0,09 et −0,08 V, puis il redécroît jusqu'à −0,13 V (potentiel de repassivation de la piqûre). Les mêmes allures de courbes ont été obtenues par Hoar [7]. Si l'échantillon est immergé au préalable dans une solution passivante de chromate, puis introduit dans la solution de chlorure de sodium, le potentiel évolue très rapidement vers la même valeur de E_c où il devient instable et redécroît jusqu'à −0,15 V. En milieu perchlorate de lithium, le

phénomène est identique, mais les temps nécessaires pour atteindre le potentiel critique de $-0{,}05$ V sont plus longs. Dès que E_c est atteint, le potentiel oscille entre les valeurs de $-0{,}05$ et $-0{,}04$ V puis tend vers $-0{,}07$ V.

Nous avons aussi déterminé les potentiels de piqûres de l'étain dans des solutions aérées et désaérées 0,1 M de $LiClO_4$, NaCl, KNO_3 et K_2SO_4 à partir de tracés potentiocinétiques. Le potentiel correspondant à la rupture de passivité est fonction de la nature de l'anion (tableau). On ne note pas de différence sensible entre les potentiels obtenus en milieu aéré et désaéré. Il est indispensable de travailler avec des vitesses de polarisation lentes. Les vitesses utilisées de 7,5, 6, 3 et 1,5 mV/mn nous ont donné des valeurs reproductibles du potentiel E_c.

L'analyse des résultats obtenus permet de confirmer que l'étain est sensible à la corrosion par piqûres, en présence de certains sels minéraux dissous. On peut classer les anions responsables suivant leur influence croissante sur ce type de corrosion, soit dans l'ordre NO_3^-, ClO_4^-, Cl^-, SO_4^{--}.

(*) Remise le 14 avril 1980.

[1] S. N. SHAH et D. E. DAVIES, *Electrochim. Acta*, 8, 1963, p. 663.
[2] M. PUGH, L. M. WARNER et D. R. GABE, *Corros. Sc.*, 7, 1967, p. 807.
[3] A. M. SHAMS EL DIN et F. M. ABD EL WAHAB, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 883.
[4] A. M. AZZAM, S. S. ABD EL REHIM et M. H. FAWZY, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 23, 1973, p. 563.
[5] A. K. VIJH, *Corros. Sc.*, 13, 1973, p. 805.
[6] F. M. ABD EL WAHAB, J. M. ABD EL KADER, H. A. SAYEB et A. M. SHAMS EL DIN, *Corros. Sc.*, 18, 1978, p. 997.
[7] T. P. HOAR, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1152.

Laboratoire de Physico-chimie industrielle, Bât. 401,
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein*, 69621 *Villeurbanne Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Sur quelques propriétés essentielles des « phases continues » eau-alcool-huile des microémulsions ou des phases organiques de systèmes polyphasiques de type I ou III de Winsor.* Note (*) de **Jacques Biais, Bernard Clin** et **Pierre Lalanne,** transmise par Adolphe Pacault.

Dans une publication récente [1], nous avons proposé un modèle (tenant compte de l'autoassociation par liaison hydrogène de l'alcool) permettant d'interpréter qualitativement et quantitativement certaines propriétés importantes des systèmes diphasiques ternaires eau-alcool-huile, en particulier l'inversion de pente des binodales en fonction de la concentration en alcool ([2], [3], [4]).

Cette étude théorique a suggéré que le phénomène d'association devait être de première importance dans le cas des microémulsions et nous a incités à entreprendre une série d'expériences dont nous pouvons donner ici quelques premiers résultats importants.

NMR quantitative study of such a system (water; n-pentanol; dodecan) clearly shows the cosurfactant autoassociation to be large and poorly sensitive to water amount. The calculation of alcohol monomolecular ratio, acting in phase equilibrium, is performed in a crude model.

1. SYSTÈMES ÉTUDIÉS, TECHNIQUES ET RÉSULTATS. — 1.1. *Systèmes.* — Les systèmes sont constitués de *n*-pentanol, d'eau et de dodécane. Ils sont étudiés en fonction de la concentration en dodécane pour différentes teneurs en eau. Les teneurs en eau sont nulles ou de l'ordre de celles trouvées dans les phases continues des microémulsions ou les phases organiques des systèmes polyphasiques de type I ou III de Winsor [5].

1.2. *Techniques.* — Mesure à 21°C des déplacements chimiques des protons à 270 MHz (appareil Bruker WH 270).

1.3. *Résultats.* — Les variations du déplacement chimique δ du proton hydroxylique de l'alcool (non échangé avec l'eau) sont portées sur la figure 1 en fonction de la fraction molaire d'alcool x_A pour différentes teneurs en eau du mélange eau-alcool.

2. PREMIÈRES REMARQUES ET INTERPRÉTATION QUANTITATIVE. — 2.1. *Premières remarques.* — Deux remarques semblent essentielles :

— *forte autoassociation de l'alcool (variation importante de δ en fonction de x_A);*

— *influence de l'eau (aux concentrations étudiées) négligeable sur l'autoassociation de l'alcool comme l'atteste la très faible différence de déplacement chimique de l'alcool, à fraction molaire en alcool donnée, entre les solutions contenant de l'eau et la solution anhydre.*

2.2. *Interprétation quantitative.* — Dans les systèmes polyphasiques (polyphasiques vrais ou « pseudo » polyphasiques comme les microémulsions constituées de « pseudo » phases continues et dispersées) les propriétés thermodynamiques, en particulier le partage de l'alcool entre phases (ou « pseudo » phases), sont liées au potentiel chimique des molécules monomères. Nous avons donc tenté d'interpréter quantitativement les résultats expérimentaux de la figure 1 dans le cadre du modèle suivant.

2.2.1. *Modèle.* — Association monomères dimères [6] dans le cadre du modèle des solutions idéales associées [7] avec correction entropique [8].

Paramètres : K_φ constante d'équilibre relative aux fractions volumiques; $V_s/V_A = 2$ rapport des volumes molaires solvant-alcool; δ_A déplacement chimique du proton perturbé dans un dimère par rapport au déplacement du proton non perturbé du monomère; n_A et n_s nombre de moles d'alcool et de solvant; n_1 et n_2 nombre de moles de monomères et de dimères d'alcool.

Expressions reliant les divers paramètres : après avoir posé $n_A + n_s = 1$ qui permet d'écrire $x_A = n_1 + 2n_2$, on peut montrer que [6] :

$$K_\varphi = \frac{2n_2[x_A + (1-x_A)V_s/V_A]}{(x_A - 2n_2)^2} = \frac{2n_2(2-x_A)}{(x_A-2n_2)^2}; \qquad \delta = \frac{n_2}{x_A}\delta_A$$

expressions qui permettent d'obtenir pour le déplacement chimique :

$$\delta = \frac{2K_\varphi x_A + 2 - x_A - \sqrt{4x_A K_\varphi(2-x_A)+(2-x_A)^2}}{4K_\varphi x_A}\delta_A. \tag{1}$$

2.2.2. *Résultats*. — La courbe théorique de la figure 1 a été calculée, à partir de l'expression (1), pour les valeurs suivantes des paramètres :

$$K_\varphi = 150; \qquad \delta_A = -6{,}11.10^{-6}.$$

3. Discussion. — 3.1. On remarque l'excellent accord théorie expérience de la figure 1. Ceci permet de penser que l'on peut espérer avoir une idée assez précise, même à l'aide d'un modèle simple, de la statistique d'association de la phase étudiée, en particulier en ce qui concerne les monomères.

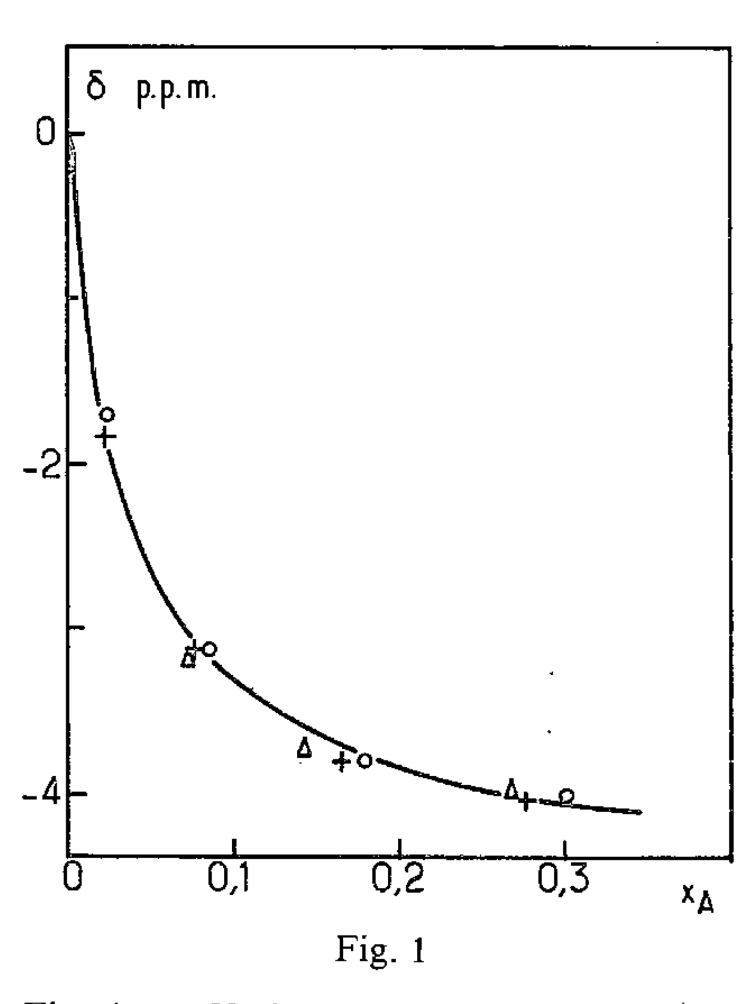


Fig. 1

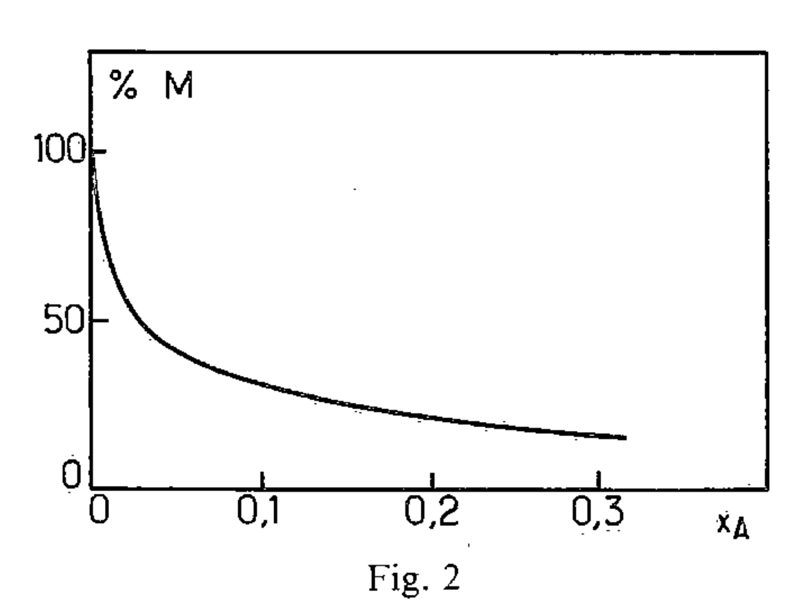


Fig. 2

Fig. 1. — Variation du déplacement chimique δ en fonction de x_A pour : O, alcool anhydre; +, alcool contenant 2,5 % d'eau; △, alcool contenant 2,1 % d'eau (% en poids); ———, courbe calculée dans le cadre du modèle.

Fig. 2. — Pourcentage d'alcool (en mole) sous forme monomère en fonction de x_A ($K_\varphi = 150$).

3.2. Le calcul du pourcentage de monomères d'alcool (*fig.* 2), à partir de la valeur de la constante déterminée, montre l'importance qu'il faut accorder au phénomène d'autoassociation dans l'étude de l'équilibre thermodynamique des systèmes étudiés.

3.3. L'examen des diagrammes de phases eau alcool huile ([2], [3]) comparables à celui de la figure 3 montre que le rapport entre la quantité d'eau solubilisée x_e et la teneur en alcool du mélange x_A décroît avec la teneur en alcool. En d'autres termes la ligne de démixtion n'est pas une droite (qui correspondrait à x_e/x_A = constante) comparable à la droite D de la figure 3 (continue dans le domaine monophasique, pointillée dans le domaine diphasique). Nous

pensons donc que là encore le phénomène d'association de l'alcool doit être important, les particules associées d'alcool (dimères, agrégats, ...) doivent avoir un « pouvoir » solubilisant supérieur à celui du monomère. La variation de la fraction molaire en dimère x_D en fonction de x_A a une allure comparable à la courbe de démixtion, c'est-à-dire de saturation en eau du système alcool-huile (cf. *fig.* 3). Une étude plus approfondie de ce phénomène de solubilisation est actuellement en cours.

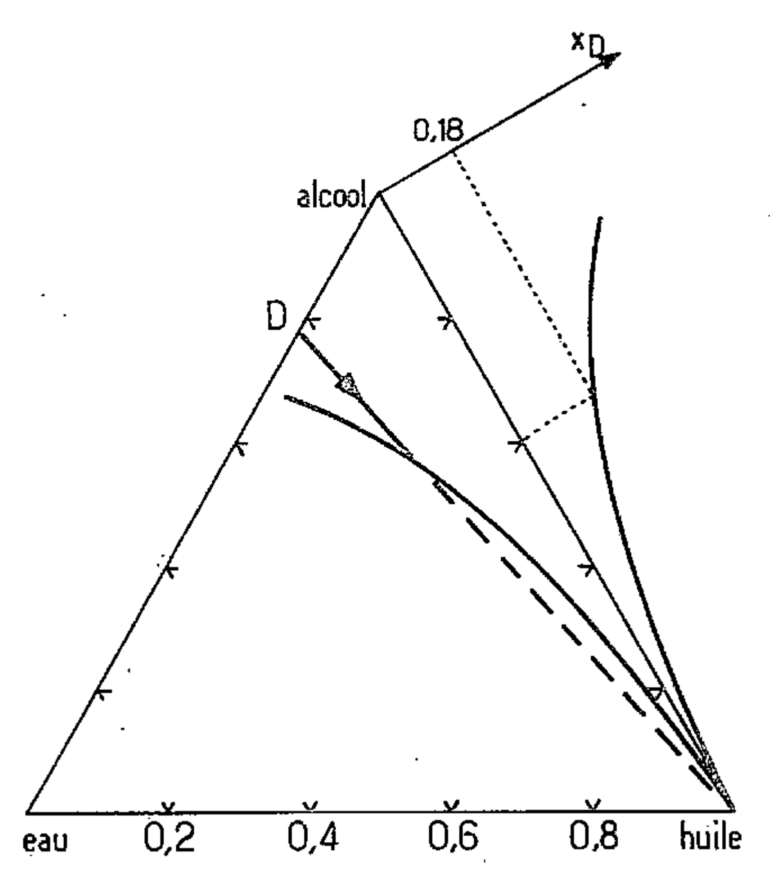


Fig. 3. — Allure du domaine monophasique de système eau alcool huile et variation de la fraction molaire x_D en dimère dans le mélange alcool huile ($K_\varphi = 150$).

4. Conclusion. — L'étude faite ici montre essentiellement que les cosurfactants (alcool) sont fortement autoassociés dans les phases organiques des systèmes polyphasiques de type Winsor I et III ou les microémulsions, et que cette association n'est pas modifiée de façon notable par la présence d'eau. Ainsi, apparaît-il relativement simple de mener l'étude, par exemple par résonance magnétique nucléaire, de cette autoassociation qui doit être considérée comme un phénomène important lors de l'étude des microémulsions. On sait, en effet [7], que le potentiel chimique « macroscopique » d'un soluté associé dans une phase (ici alcool dans une phase huile), potentiel qui conditionne l'équilibre de partage avec une autre phase, est égal au potentiel chimique des molécules monomères. L'introduction du paramètre constante d'équilibre dans l'élaboration de modèles de microémulsions ne constituera donc certainement pas un raffinement mais plutôt une démarche essentielle.

(*) Remise le 11 février 1980, acceptée après révision le 31 mars 1980.

[1] J. Biais, B. Clin, P. Lalanne et B. Lemanceau, *Nouv. J. Chim.* (accepté pour publication).
[2] M. Baviere, W. H. Wade et R. S. Schechter, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 353.
[3] M. Baviere, W. H. Wade et R. S. Schechter, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 391.
[4] C. R. Bailey, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 2582.
[5] P. A. Winsor, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworths, London, 1954.
[6] J. Biais, J. Dos Santos et B. Lemanceau, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 806.
[7] I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Desoer, Liège, 1950, chap. XXIV. p. 434.
[8] P. J. Flory, *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University Press Ythaca, New York, 1953, chap. XII, p. 495.

Centre de Recherche Paul-Pascal,
Domaine universitaire, 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Propriétés photosensibilisatrices des furocoumarines. Étude des furocoumarines angulaires.* Note (*) de **René Arnaud, André Deflandre, Gérard Lang** et **Jacques Lemaire,** transmise par Jacques Joussot-Dubien.

Les constantes de formation des complexes angélicine-ADN et isopseudopsoralène-ADN sont respectivement égales à 2,3. 10^3 et 3,3. 10^3 l. mole^{-1}. La double liaison du cycle furanne de l'angélicine est beaucoup plus réactive que celle de l'isopseudopsoralène vis-à-vis du maléimide choisi comme modèle des sites réactifs de l'ADN. En fait, avec l'ADN, les deux furocoumarines donnent lieu à des photocyclo-additions également difficiles. Le complexe formé avec l'ADN n'est pas favorable aux pontages entre brins d'ADN, contrairement à ce que l'on observe pour les furocoumarines linéaires.

The equilibrium constants of DNA-angelicin and DNA-isopseudopsoralen complexes have been found to be 2.3 × 10^3 and 3.3 × 10^3 l. mole^{-1}. Maleimid is used as a model of reactive sites of DNA; the double bond of the furan moiety was shown to be more reactive in angelicin than in isopseudopsoralen. Nevertheless the photoreaction of both furocoumarines is low. Complexation of angular furocoumarins inhibits photocrosslinking as opposed to linear furocoumarines.

L'angélicine et l'isopseudopsoralène sont des furocoumarines angulaires d'intérêt biologique.

angélicine isopseudopsoralène

Les furocoumarines linéaires donnent lieu, sous irradiation, en présence d'ADN, à des pontages entre brins d'ADN par double cyclo-addition 3-4 et 4'-5' avec les molécules de thymine. L'angélicine, par contre, est décrite comme une molécule qui, pour des raisons structurales, ne présente vis-à-vis de l'ADN qu'une activité monofonctionnelle par la double liaison 3-4 du cycle coumarine ([1] à [4]). Les effets biologiques de l'angélicine et de l'isopseudopsoralène sur des cellules de Levure sont compatibles avec une activité monofonctionnelle [5]. Lown et Sim [6] ont cependant signalé une réaction bifonctionnelle de pontage lors de l'irradiation de l'angélicine en présence d'ADN.

La thymine a été utilisée en solution, comme molécule modèle pour étudier la photoréactivité du psoralène avec l'ADN ([7], [8]). Bien que les sites réactifs de l'ADN soient les parties thymine, cette molécule ne s'avère pas, à l'état libre, un bon modèle. En effet, elle ne donne pas lieu, à température ambiante, à une cyclo-addition sur le cycle furanne du psoralène. Dans un travail récent ([9], [10]), nous avons montré que le maléimide modélisait mieux l'ADN dans les réactions de photocyclo-addition avec les furocoumarines linéaires. Nous comparons ici les réactivités de l'angélicine et de l'isopseudopsoralène vis-à-vis de l'ADN, de la thymine et du maléimide.

Interactions avec l'ADN dans l'état fondamental. — La complexation des furocoumarines avec l'ADN est un phénomène connu, mais les données quantitatives sont encore peu nombreuses. En utilisant l'effet hypochrome qui se manifeste, en présence d'ADN, sur le spectre d'absorption des furocoumarines, on peut déterminer les constantes de complexation selon une méthode spectrophotométrique précédemment décrite [9]. Les sites

de complexation ne sont pas encore très bien définis, mais il est admis que la molécule de thymine de l'ADN participe préférentiellement à la complexation. Nous avons utilisé des solutions aqueuses contenant de 0,096 à 1,2 $g.l^{-1}$ d'ADN ce qui représente une concentration de thymine variant de $9,04.10^{-5}$ à $1,13.10^{-3}$ $mole.l^{-1}$. La concentration de la furocoumarine dans les solutions étudiées est de 10^{-5} $mole.l^{-1}$.

Dans ces conditions expérimentales, les constantes d'association furocoumarine-thymine de l'ADN sont :

$K=(2,3\pm0,2).10^3$ $l.mole^{-1}$ pour l'angélicine;

$K=(3,3\pm0,2).10^3$ $l.mole^{-1}$ pour l'isopseudopsoralène.

Pour des solutions de concentrations 10^{-5} $mole.l^{-1}$ en furocoumarine et 1,2 g/l d'ADN, le taux de complexation est (72±2 %) pour l'angélicine et (79±2 %) pour l'isopseudopsoralène. On constate que les constantes de complexation sont voisines pour ces deux furocoumarines angulaires et qu'elles sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour des furocoumarines linéaires (3 à 7.10^3 $l.mole^{-1}$) [9].

PHOTORÉACTIVITÉ DES FUROCOUMARINES ANGULAIRES EN SOLUTION AQUEUSE. — L'angélicine et l'isopseudopsoralène dans l'eau présentent des spectres d'absorption dont les maximums sont respectivement à 300 nm ($\varepsilon_{max}=11\,300$ $M^{-1}.cm^{-1}$) et 315 nm ($\varepsilon_{max}=15\,800$ $M^{-1}.cm^{-1}$). Ces deux composés émettent une fluorescence présentant un maximum voisin de 450 nm. Les rendements quantiques de disparition des deux furocoumarines (10^{-5} M) irradiées à 365 nm en solution aqueuse aérée ($\varphi_d^{O_2}$) et dégazée (φ_d) en l'absence ou en présence de thymine (10^{-3} M), de maléimide (10^{-3} M) et d'ADN (1,2 $g.l^{-1}$) sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

		Thymine (10^{-3} M)		Maléimide (10^{-3} M)		ADN (1,2 g/l)	
φ_d (10^2)	$\varphi_d^{O_2}$ (10^3)	φ_d (10^2)	$\varphi_d^{O_2}$ (10^3)	φ_d (10^2)	$\varphi_d^{O_2}$ (10^2)	φ_d (10^3)	$\varphi_d^{O_2}$ (10^3)
			Angélicine				
1,4 ±0,07	3.1 ±0,15	1,1 ±0,05	9,7 ±0,5	1,5 ±0,07	1,4 ±0,06	6,4 ±0,2	1,4 ±0,06 [2] (*)
			Isopseudopsoralène				
1,8 ±0,08	3,0 ±0,15	0,63 ±0,03	5 ±0,3	1,3 ±0,06	1,1 ±0,05	2,4 ±0,12	0,4 ±0,02

(*) Rendement quantique déterminé par Rodighiero [11].

On remarque que, dans tous les cas, l'oxygène dissous provoque une inhibition physique de la disparition des furocoumarines; l'effet de l'oxygène est très atténué en présence de thymine ou de maléimide, mais il reste important avec l'ADN (pour les furocoumarines linéaires [10], cet effet désactivant de l'oxygène en présence d'ADN est très faible). La photo-oxydation des furocoumarines donne en général naissance à des produits émetteurs. Pour l'angélicine et l'isopseudopsoralène, l'oxydation photochimique semble être un processus mineur car aucune émission nouvelle n'apparaît lors de l'irradiation en milieu aéré. D'autre part, toute saturation du cycle furanne donne naissance à des composés fortement émetteurs ($\lambda_{émission}\simeq400$ nm, $\lambda_{excitation}\simeq330$ nm) ([9], [10]). Or, aucune émission n'apparaît lors de l'irradiation de l'angélicine et de l'isopseudopsoralène en solution aqueuse. Les deux

furocoumarines disparaissent vraisemblablement par formation de dérivés cyclobutaniques sur la double liaison du cycle pyrone.

Le schéma cinétique classique que nous avons déjà proposé dans le cas du méthyl-4 psoralène [10] conduit à la relation :

$$\frac{\varphi_d}{\varphi_d^{O_2}}=1+\frac{k_{O_2}(O_2)}{k_d+k_1(S_0)+k_q(Q)}=1+\tau k_{O_2}(O_2),$$

k_{O_2}, constante de désactivation de l'état triplet par l'oxygène; k_q, constante de désactivation de l'état triplet par le composé Q (thymine, maléimide); k_d, constante de désactivation de l'état triplet vers l'état fondamental; k_1, constante d'autodésactivation de l'état triplet par l'état fondamental S_0; τ, durée de vie du triplet.

Pour l'angélicine, en l'absence de tout réactif Q, la littérature [12] fournit les valeurs $1/k_d=5{,}9.10^{-6}$ s et $k_1=3{,}6.10^9$ $M^{-1}.s^{-1}$. La durée de vie $\tau_0=1/k_d+k_1(S_0)$ est égale à $4{,}9.10^{-6}$ s. Compte tenu de la concentration d'oxygène dissous (3.10^{-4} M), la constante k_{O_2} est évaluée à $(2{,}4\pm0{,}1)\ 10^9$ $M^{-1}.s^{-1}$. En utilisant cette valeur pour l'isopseudopsoralène, nous avons calculé une durée de vie $\tau_0=(6{,}0\pm0{,}4)\ 10^{-6}$ s. En présence du réactif Q, on peut évaluer la durée de vie τ de l'état triplet à partir de φ_d et $\varphi_d^{O_2}$ et les constantes k_q à partir de τ_0 et τ. Les erreurs expérimentales sur la détermination des rendements quantiques intervenant sur les valeurs calculées, les résultats figurant dans le tableau II ne sont que des valeurs limites.

TABLEAU II

Thymine (10^{-3} M)	Maléimide (10^{-3} M)	ADN (1,2 g/l)
	Angélicine	
$\tau\leqq6.10^{-7}$	$\tau\leqq3.10^{-7}$ s	$\tau=(5{,}0\pm0{,}2).10^{-6}$ s
$2.10^9\ M^{-1}.s^{-1}\leqq k_q<k_{diff}$	$3.10^9\ M^{-1}.s^{-1}\leqq k_q<k_{diff}$	–
	Isopseudopsoralène	
$\tau\leqq10^{-6}$ s	$\tau\leqq7.10^{-7}$ s	$\tau=(6{,}9\pm0{,}1).10^{-6}$ s
$10^9\ M^{-1}.s^{-1}\leqq k_q<k_{diff}$	$2.10^9\ M^{-1}.s^{-1}\leqq k_q<k_{diff}$	–

Ce tableau appelle les remarques suivantes :

Le maléimide et la thymine sont des molécules susceptibles de désactiver physiquement l'état triplet des furocoumarines étudiées avec une constante de vitesse proche de celle d'un processus controlé par la diffusion $K_{diff}=10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$. Ce processus d'inhibition s'accompagne de cyclo-additions dont la probabilité est faible ($3{,}3.10^{-2}$ et $4{,}6.10^{-2}$ respectivement pour la thymine et le maléimide avec l'angélicine). Dans le cas de l'isopseudopsoralène, aucun photoproduit émissif n'est détecté; le site 4'-5' est totalement inactif. Par contre, l'angélicine irradiée en présence de maléimide donne naissance à une émission à 400 nm; en utilisant un étalonnage réalisé avec la dihydro 4'-5' méthyl-5' angélicine, nous avons déterminé un rendement quantique de cyclo-addition 4'-5' voisin de 6.10^{-3} (la disparition par cyclo-addition 4'-5' représente environ 40 % de la disparition totale par cyclo-addition). Pour les mélanges angélicine-ADN, on constate l'apparition d'une très faible fluorescence à 400 nm; le rendement quantique de cyclo-addition 4'-5' peut être de l'ordre de 5.10^{-5};

— l'ADN inhibe la disparition photochimique des deux furocoumarines angulaires. Comme les durées de vie des états triplets ne sont que peu modifiées, l'ADN doit essentiellement intervenir par complexation dans l'état fondamental. En outre, la persistance

d'un effet d'oxygène montre que les sites thymine de l'ADN sont peu susceptibles de désactiver physiquement les niveaux triplets des furocoumarines angulaires (contraitement à ce que l'on observe dans le cas des furocoumarines linéaires).

En conclusion, les furocoumarines angulaires se complexent avec l'ADN, les constantes d'équilibre étant très voisines de celles mesurées pour les furocoumarines linéaires. Mais la structure du complexe qui se forme est telle que la photodimérisation des furocoumarines est inhibée et que ces molécules excitées ne peuvent réagir avec les sites thymine de l'ADN qu'avec une faible probabilité. Le maléimide et la thymine apparaissent alors être des molécules plus réactives que l'ADN car aucun complexe ne défavorise les réactions photochimiques. Cette situation est tout à fait opposée à celle rencontrée avec les furocoumarines linéaires, la complexation favorisant alors les photocyclo-additions et le maléimide modélisant bien le comportement de l'ADN.

L'isopseudopsoralène ayant une double liaison 4'-5' totalement inactive même en présence de maléimide ne peut être à l'origine de pontages photochimiques dans l'ADN; l'angélicine, par contre, est susceptible de créer quelques pontages, mais avec un rendement extrêmement faible.

(*) Remise le 14 avril 1980.

[1] F. DALL'ACQUA, S. MARCIANI et G. RODIGHIERO, *Z. Naturforsch.*, 24 *b*, 1969, p. 307.

[2] F. DALL'ACQUA, S. MARCIANI, C. CIAVATTA et G. RODIGHIERO, *Z. Naturforsch.*, 26 *b*, 1971, p. 561.

[3] F. BORDIN, S. MARCIANI, F. R. BACCICHETTI, F. DALL'ACQUA et G. RODIGHIERO, *Ital. J. Biochem.*, 24, 1975, p. 258.

[4] F. BORDIN, F. CARLASSARE, F. BACCICHETTI et L. ANSELMO, *Biochem. Biophys. Acta*, 447, 1976, p. 249.

[5] R. ROYER, L. RENE, J. P. BUISSON, P. DEMERSEMAN et D. AVERBECK, *Eur. J. Med. Chem.*, 13, 1978, p. 213.

[6] J. W. LOWN et S. K. SIM, *Bioorg. Chem.*, 7, 1978, p. 85.

[7] L. MUSAJO, F. BORDIN, G. CAPORALE, S. MARCIANI et G. RIGATTI, *Photochem. Photobiol.*, 6, 1967, p. 711 et 927.

[8] R. BEVILACQUA et F. BORDIN, *Photochem. Photobiol.*, 17, 1973, p. 191.

[9] R. ARNAUD, A. DEFLANDRE, A. MALAVAL, G. LANG et J. LEMAIRE, *J. Chim. Phys.*, 76, 1979, p. 1133.

[10] R. ARNAUD, A. DEFLANDRE, G. LANG et J. LEMAIRE, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

[11] G. RODIGHIERO, P. CHANDRA et A. WACKER, *F.E.B.S. Lett.*, 10, 1970, p. 29.

[12] R. V. BENSASSON, F. J. LAND et C. SALETS, *Photochem. Photobiol.*, 27, 1978, p. 273.

R. A. et J. L. : *Laboratoire de Photochimie, U.E.R. Sciences exactes et naturelles, Université de Clermont-II*, B.P. n° 45, 63170 *Aubière;*

A. D. et G. L. : *Centre de Recherche de la Société L'Oréal, Groupe de Chimie générale*, 1, *avenue de Saint-Germain*, 93601 *Aulnay-sous-Bois*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Influence de la morphologie de l'oxyde de fer, αFe_2O_3, sur son comportement électrochimique*. Note (*) de **Mohamed Taher Mouhandess, Fernand Chassagneux** et **Olivier Vittori,** présentée par Gaston Charlot.

Le comportement électrochimique d'un certain nombre d'échantillons d'oxyde de fer, αFe_2O_3, obtenus par différentes méthodes, a été étudié en milieu HCl 1 M au moyen d'une électrode à pâte de carbone avec un liant conducteur.
Les caractéristiques des courbes voltampérométriques (forme et position des pics de réduction) sont influencées par la morphologie des échantillons.

Electrochemical behaviour of some samples of iron oxide, αFe_2O_3, obtained from different reaction schemes has been investigated in 1 M HCl, using a carbon paste electrode with an electrolytic binder. Intensity-potential curves are morphology dependent as pointed out by shapes and peak potentials.

L'incorporation des substances solides dans une électrode à pâte de carbone permet d'étudier le comportement électrochimique de combinaisons variées : oxydes et sulfures métalliques simples ou mixtes notamment.

Différentes technologies sont proposées pour réaliser de telles mesures électrochimiques. Tout d'abord l'électrode est constituée par un mélange du solide à étudier et de carbone auquel on ajoute un liquide ou « liant » qui peut être conducteur ou non ([1], [2], [3]). Dans le premier cas les quantités d'électricité mises en jeu sont très importantes et on peut espérer transformer par voie électrochimique la totalité du solide mis en jeu ([2], [3]). Enfin, si la plupart des réductions ou des oxydations électrochimiques sont étudiées en milieu aqueux, certaines d'entre elles sont réalisées en milieu non aqueux (DMSO par exemple) ([4], [5]).

A partir des courbes voltampérométriques tracées en balayage anodique ou cathodique avec de telles électrodes, de nombreux travaux décrivent ainsi une méthode intéressante d'analyse du solide minéral : caractérisation et dosage des phases, détermination du degré d'oxydation d'un élément ou de la non-stœchiométrie d'une combinaison, etc. ([1], [3], [6], [7]). Il apparaît ainsi que le phénomène électrochimique observé dépend très étroitement de la nature de la substance électroactive; toutefois il est bien connu que la réactivité d'un composé solide dépend non seulement de sa composition et de sa structure mais également de sa morphologie [8].

Ce dernier aspect ne semble pas avoir été envisagé de façon précise jusqu'à présent. Seuls, Brage, Lamache et Bauer [3] signalent que la réduction électrochimique des sulfures de cuivre, CuS et Cu_2S, peut devenir très partielle lorsque la taille des grains augmente; par ailleurs, plus récemment, Foulatier et Lenglet [5] remarquent qu'il faut se garder de toute conclusion hâtive dans l'interprétation des courbes voltampérométriques en raison de l'influence des conditions de préparation et des traitements thermiques subis par les échantillons mis en jeu.

Dans la présente Note, nous nous proposons d'examiner le rôle de la morphologie sur le comportement électrochimique d'un oxyde très courant, le sesquioxyde de fer αFe_2O_3.

Les différents échantillons d'oxydes de fer correspondant tous à la phase rhomboédrique, αFe_2O_3, identifiée par analyse radiocristallographique, ont été élaborés par calcination à l'air à des températures comprises entre 500 et 900°C de trois combinaisons du fer trivalent :

— le sesquioxyde de fer commercial Merck (fer III oxyde pr. anal. référence 3924);

— l'hydroxyde ferrique provenant de la précipitation par l'ammoniaque d'une solution de chlorure ferrique;

— le complexe trioxalique $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]\,3H_2O$.

Les oxydes ainsi préparés sont formés de cristallites dont la taille peut varier de quelques centaines à quelques milliers d'angströms.

Selon une technique préconisée par Bauer et coll. ([2], [3], [6]), l'électrode à pâte de carbone est constituée par un mélange de graphite (95 mg), d'oxyde de fer (5 mg) et d'un liant conducteur (solution HCl M pH = 0). Les courbes voltampérométriques sont tracées à l'aide d'un montage à trois électrodes avec une vitesse de balayage des potentiels de 15 mV/mn. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel, saturée en KCl.

De l'examen des différentes courbes ainsi obtenues et rassemblées sur les figures 1, 2 et 3 nous pouvons tirer un certain nombre de conclusions.

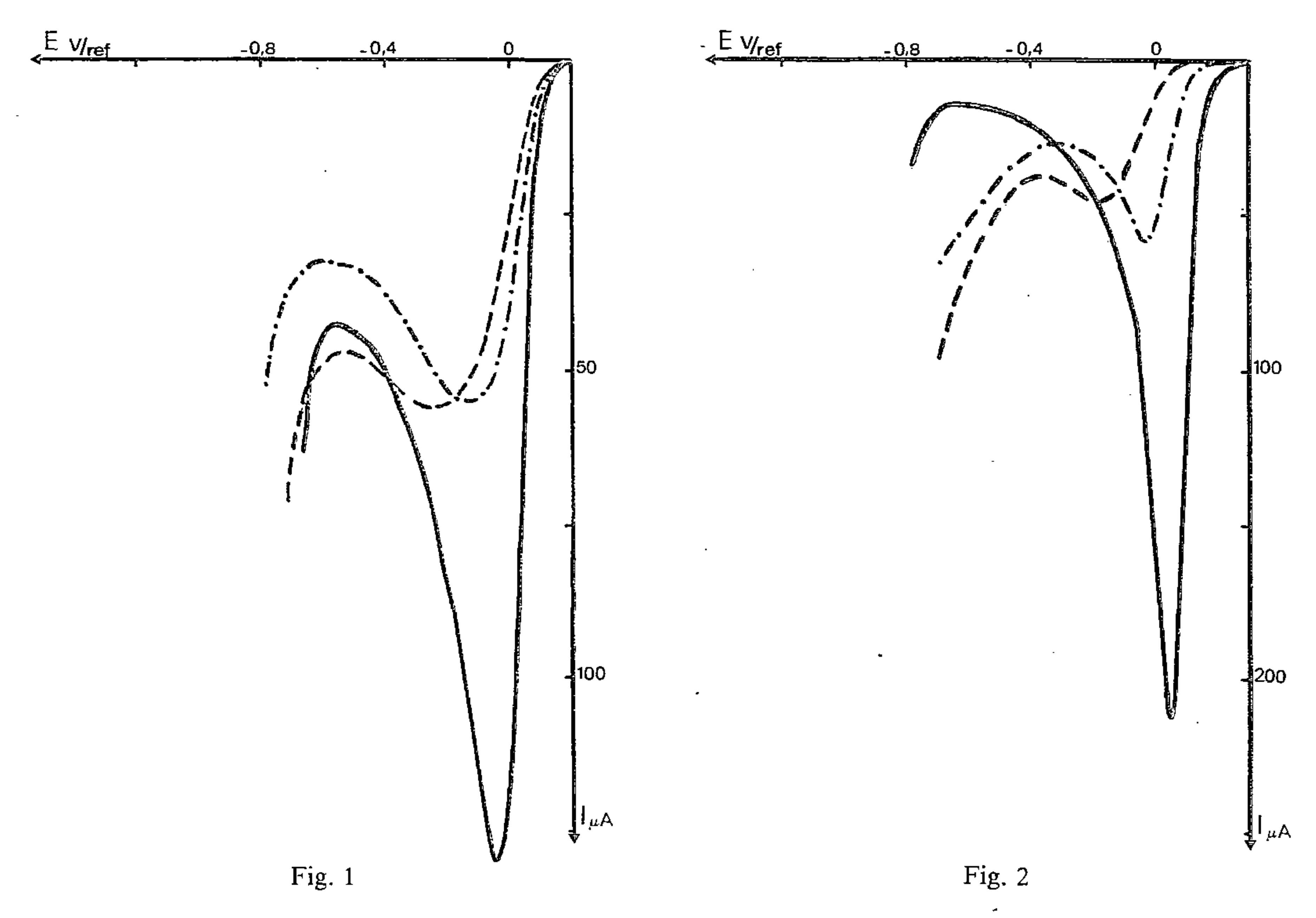


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes voltampérométriques de α Fe_2O_3 « Merck » : α Fe_2O_3 « Merck » ——— ; α Fe_2O_3 « Merck » chauffé à 700°C — · — · — ; α Fe_2O_3 « Merck » chauffé à 900°C ------.

Fig. 2. — Courbes voltampérométriques de α Fe_2O_3 préparé à partir de complexe trioxalique : à 500°C ———; à 700°C — · — · — ; à 900°C ------.

Si la plupart des échantillons finement cristallisés fournissent un seul pic cathodique attribuable à la réduction du fer trivalent de l'oxyde en fer divalent soluble, ceux provenant de la calcination de l'hydroxyde ferrique se caractérisent par deux pics cathodiques correspondant toujours à la réduction du fer trivalent. D'autre part des mesures coulométriques permettent de constater que la réduction du solide électroactif est quasiment totale dans ces conditions.

Pour les échantillons mieux cristallisés, c'est-à-dire ceux dont la taille des cristallites a été augmentée par recuit à des températures supérieures à 500°C, nous observons toujours un phénomène de réduction électrochimique. Cependant celui-ci se produit pour des potentiels d'autant plus négatifs que la dimension des cristallites est plus grande; ainsi, à propos des oxydes provenant de la pyrolyse du complexe oxalique,nous observons un déplacement des

potentiels de réduction de l'ordre de 200 mV (*fig.* 4). Il convient de souligner également que la proportion de sesquioxyde de fer réduit dans ces conditions diminue lorsque la taille des cristallites augmente. Par ailleurs nous constatons que le deuxième pic de réduction présent pour les oxydes finement cristallisés provenant de la déshydratation de l'hydroxyde ferrique, disparaît pour les mêmes phases mieux cristallisées.

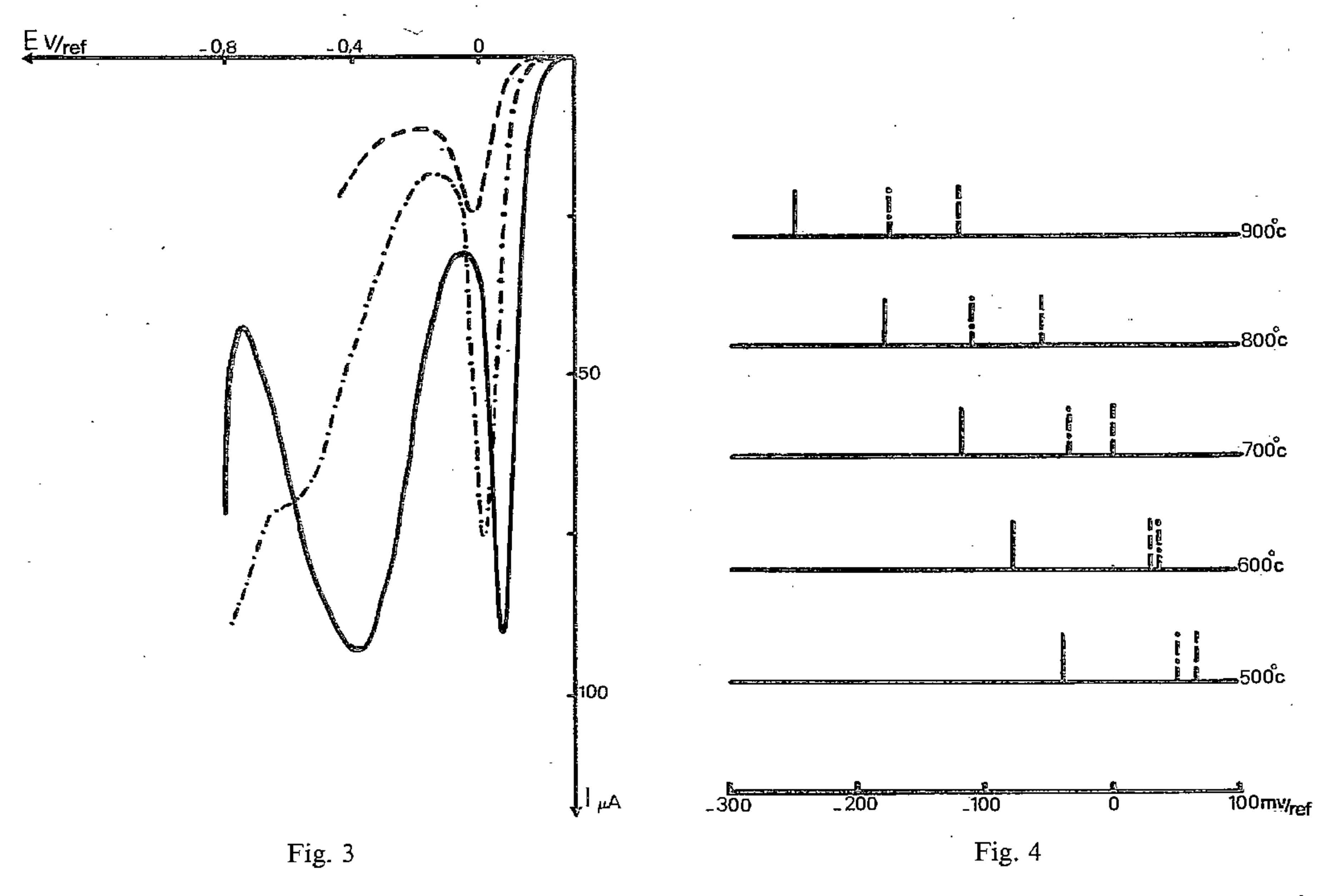


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Courbes voltampérométriques de α Fe_2O_3 préparé à partir d'hydroxyde ferrique : à 500°C ———; à 624°C — · — · — ; à 765°C - - - - - -.

Fig. 4. — Potentiel de réduction des oxydes de fer préparés à différentes températures : échantillons préparés à partir de αFe_2O_3 « Merck » ———; hydroxyde ferrique - - -; trioxalate fer III d'ammonium — · — · —.

En conclusion, la morphologie du sesquioxyde de fer α Fe_2O_3 est susceptible d'influencer le comportement électrochimique de cette phase solide, sur deux points. En premier lieu le phénomène électrochimique peut se manifester soit par un pic soit par deux pics de réduction; en deuxième lieu lorsque la taille des cristallites varie de quelques milliers d'angströms, la réduction peut se produire dans un large domaine de potentiels. Des observations complémentaires faites à propos d'autres oxydes de fer que nous ne décrivons pas dans cette Note, corroborent ces résultats expérimentaux. Il n'est d'ailleurs pas impossible que des combinaisons autres que ces sesquioxydes de fer adoptent des comportements analogues. En définitive on peut espérer que les méthodes électrochimiques appliquées au solide minéral fournissent également des informations intéressantes sur leur morphologie.

(*) Remise le 14 avril 1980.

[1] J. M. Lecuire, *Thèse*, Nancy, 1974.
[2] D. Bauer et M. Ph. Gaillochet, *Electrochimica Acta*, 19, 1974, p. 597.
[3] M. C. Brage, M. Lamache et D. Bauer, *Analusis*, 6, n° 7, 1978, p. 284.
[4] B. Henry, J. M. Lecuire et J. Bessiere, *J. Electroanal. Chem.*, 73, 1976, p. 35.

[5] P. Foulatier et M. Lenglet, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 125.
[6] P. Gaillochet, D. Bauer et M. C. Hennion, *Analusis*, 3, n° 9, 1975, p. 513.
[7] J. M. Lecuire et Y. Pillet, *J. Electroanal. Chem.*, 91, 1978, p. 99.
[8] A. Rousset, J. Paris et F. Chassagneux, *Ann. Chim. Fr.*, 4, 1979, p. 115.

M. T. M. et F. C. : *Laboratoire de Chimie minérale III, U.E.R. de Chimie-Biochimie, Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne Cedex;*

O. V. : *Laboratoire de Chimie analytique III, E.R.A.* 474, *U.E.R. de Chimie-Biochimie, Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne Cedex.*

CINÉTIQUE. — *Corrosion sèche d'un feutre métallique Ni.20 Cr.30 Al par le sulfure d'hydrogène.* Note (*) de **Serge Toesca**, présentée par Paul Laffitte.

La corrosion sèche d'un feutre métallique OHP (O.N.E.R.A. haute porosité) Ni.20 Cr.30 Al a été étudiée entre 555 et 777°C pour des pressions de sulfure d'hydrogène comprises entre 20 et 200 Torr. Les courbes cinétiques $\Delta m = f(t)$ sont paraboliques et leurs transformées linéaires $(\Delta m/m_0)^2 = k_v.t$ conduisent à une loi de pression homographique et à une énergie d'activation de (33 ± 3) kcal.mole^{-1}. L'étape déterminante de la réaction est la diffusion ionique à travers la partie protectrice de la couche de corrosion.

Dry corrosion of a Ni.20 Cr.30 Al OHP (O.N.E.R.A. high porosity) metallic felt has been investigated in the range 555-777°C under 20-200 Torr pressures of hydrogen sulfide. Kinetic curves $\Delta m = f(t)$ are parabolic and their linearisation $(\Delta m/m_0)^2 = k_v.t$ leads to an homographic pressure law and an Arrhenius energy of (33 ± 3) Kcal.mol^{-1}. The determining step of the reaction rate is the diffusion of the ionic species in the protective part of the corrosion layer.

L'amélioration du rendement des turbines à gaz peut être réalisée en augmentant les températures de fonctionnement et/ou en diminuant les jeux entre parties fixes et parties mobiles. Cette dernière voie a entraîné le développement de matériaux à la fois abradables et résistant à l'érosion et à la corrosion [1]. Parmi ceux-ci peuvent être cités les alliages frittés poreux, le plus souvent alliages de nickel additionné de chrome, d'aluminium, de fer ou d'yttrium. Les feutres métalliques OHP [2] font partie de cette catégorie.

La présente étude traite de la corrosion par le sulfure d'hydrogène sec d'un feutre Ni-Cr-Al riche en aluminium.

1. CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS INITIAUX. — Les échantillons initiaux, d'origine « Heurchrome », se présentent sous la forme de fibres très enchevêtrées, de diamètre moyen égal à 18 µm, accolées les unes aux autres en de nombreux points (*fig.* 1). Une section transversale laisse apparaître un canal central d'un diamètre moyen égal à 3 µm qui disparaîtra au cours de la sulfuration. La surface extérieure présente une bonne homogénéité d'une fibre à l'autre.

La composition indiquée est 20 % de chrome et 30 % d'aluminium.

2. MÉTHODES D'ÉTUDE ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — L'étude cinétique de la réaction de sulfuration a été réalisée à l'aide d'une thermobalance de type McBain-Barret [3] et l'étude morphologique par microscopie à balayage, couplée à un microanalyseur X à dispersion de longueur d'onde. La détermination de la nature des phases sulfurées a été faite par spectrographie Debye-Scherrer.

Nous avons utilisé le sulfure d'hydrogène comme seul gaz réagissant. L'échantillon métallique, d'une masse toujours initialement égale à 3,5 mg, a été soumis à des températures comprises entre 555 et 777°C et des pressions variant de 20 à 200 Torr.

3. RÉSULTATS CINÉTIQUES. — 3.1. *Courbes de marche de réaction.* — Dans le domaine de température et de pression indiqué et pour les durées de réaction pratiquées, les courbes $\Delta m = f(t)$ donnant le gain de masse de l'échantillon en fonction du temps ont une allure parabolique (*fig.* 2). La réaction a été poursuivie jusqu'à un taux de conversion de l'ordre de 0,25; d'autre part, à partir de 750°C, les courbes n'ont une allure parabolique qu'en début de réaction; ensuite, le gain de masse observé ne décroît plus avec le temps.

A température constante et pression variable, les courbes conservent la même allure.

3.2. *Transformées linéaires des courbes de marche de réaction et leur exploitation.* — L'expérience montre que seules les transformées $(\Delta m/m_0)^2 = f(t)$ donnant le carré de

l'accroissement relatif de masse des échantillons en fonction du temps sont linéaires compte tenu de la précision des mesures; la transformée linéaire classique en symétrie cylindrique [4] ne conduit en effet à aucun résultat satisfaisant. Deux facteurs peuvent être invoqués pour expliquer ce résultat : d'une part le taux de conversion de la réaction reste faible; d'autre part les zones de contact entre fibres ont une aire assez importante et sont en nombre relativement grand.

La pente des transformées linéaires obtenues à température variable et pression constante conduit à une énergie d'Arrhénius de (33 ± 3) kcal par mole d'alliage.

La pente des transformées linéaires obtenue à température constante et pression variable conduit à une loi de pression homographique : $k_v = a\,\mathrm{P}/b + \mathrm{P}$ avec $b = 47$ Torr.

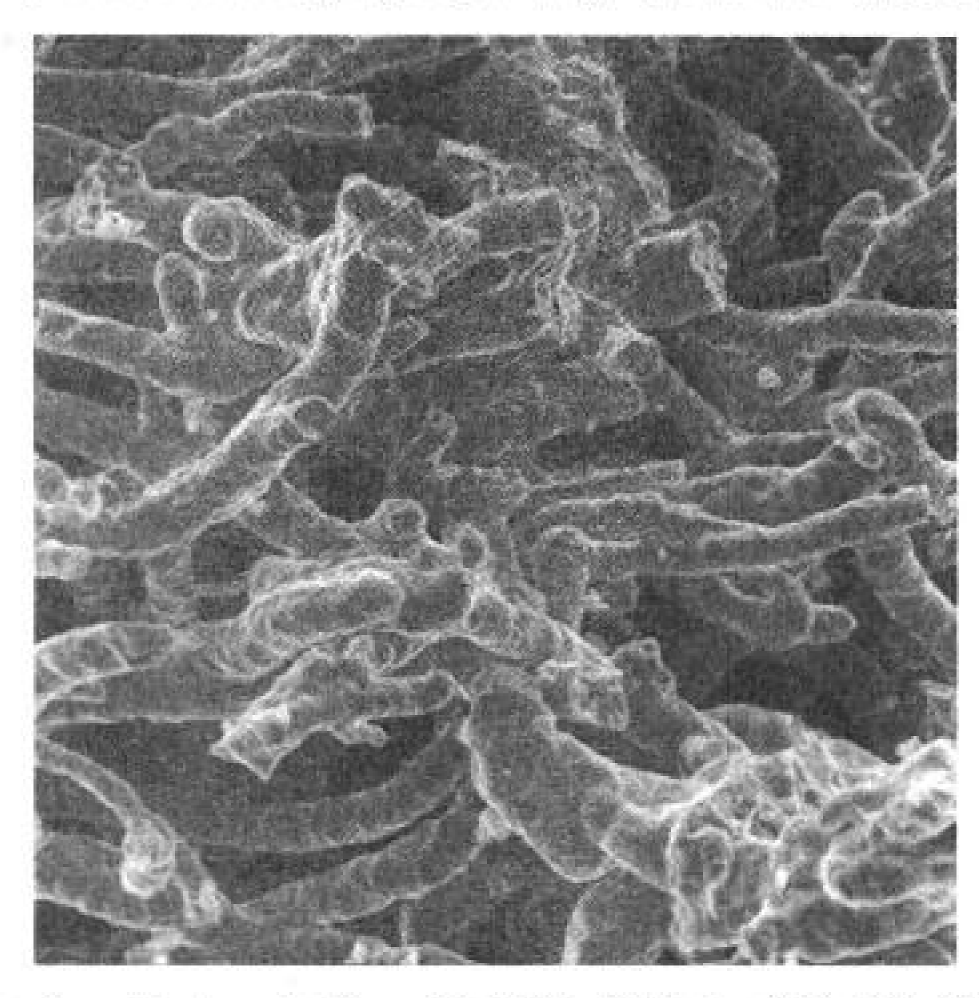


Fig. 1. – Feutre métallique Ni.20Cr.30Al; état initial (G × 200).

4. PHASES SULFURÉES FORMÉES ET RÉPARTITION DANS LA COUCHE DE CORROSION. – Nous avons identifié les phases sulfurées suivantes : NiS, Cr_2S_3 et Al_2S_3. Ce dernier sulfure se transforme au cours du temps en alumine hydratée lorsque l'échantillon est abandonné assez longtemps à l'air. La nature des phases trouvées est en accord avec les résultats obtenus sur des alliages voisins, dans les mêmes conditions thermodynamiques [5].

L'analyse à la microsonde à dispersion de longueur d'onde, réalisée sur des sections de fibres après réaction, montre que l'aluminium se trouve à la périphérie du matériau; que le chrome n'a pratiquement pas migré et que la couche de corrosion est constituée principalement de sulfure de nickel.

5. INTERPRÉTATION. – La corrosion des échantillons progresse avec édification simultanée de trois couches de corrosion : une couche poreuse externe de sulfure d'aluminium Al_2S_3; une couche de sulfure de nickel NiS en position intermédiaire et une couche de sulfure de chrome Cr_2S_3 au voisinage de l'interface interne alliage-sulfures.

L'édification de la couche d'Al_2S_3 en position externe se présente comme ce que l'on observe lors de l'étude de l'oxydation de ce matériau [6].

La couche de sulfure de nickel présente, du moins pour les temps de réaction indiqués, un caractère protecteur et c'est à travers celle-ci que migrent, avec des vitesses différentes, les ions des espèces métalliques en présence et les ions du soufre. Aucune phase intermédiaire du type $NiCr_2S_4$ n'a été mise en évidence et aucune trace de fusion n'a été observée.

Quant à la couche de sulfure de chrome, elle s'édifie sans doute par un processus de corrosion interne dû à la diffusion des ions du soufre dans la couche extérieure. Le fait qu'elle ne soit à l'origine d'aucune fissure ni d'aucune perturbation peut s'expliquer par la grande plasticité de l'ensemble, accrue par l'espace libre existant à l'origine au centre des fibres.

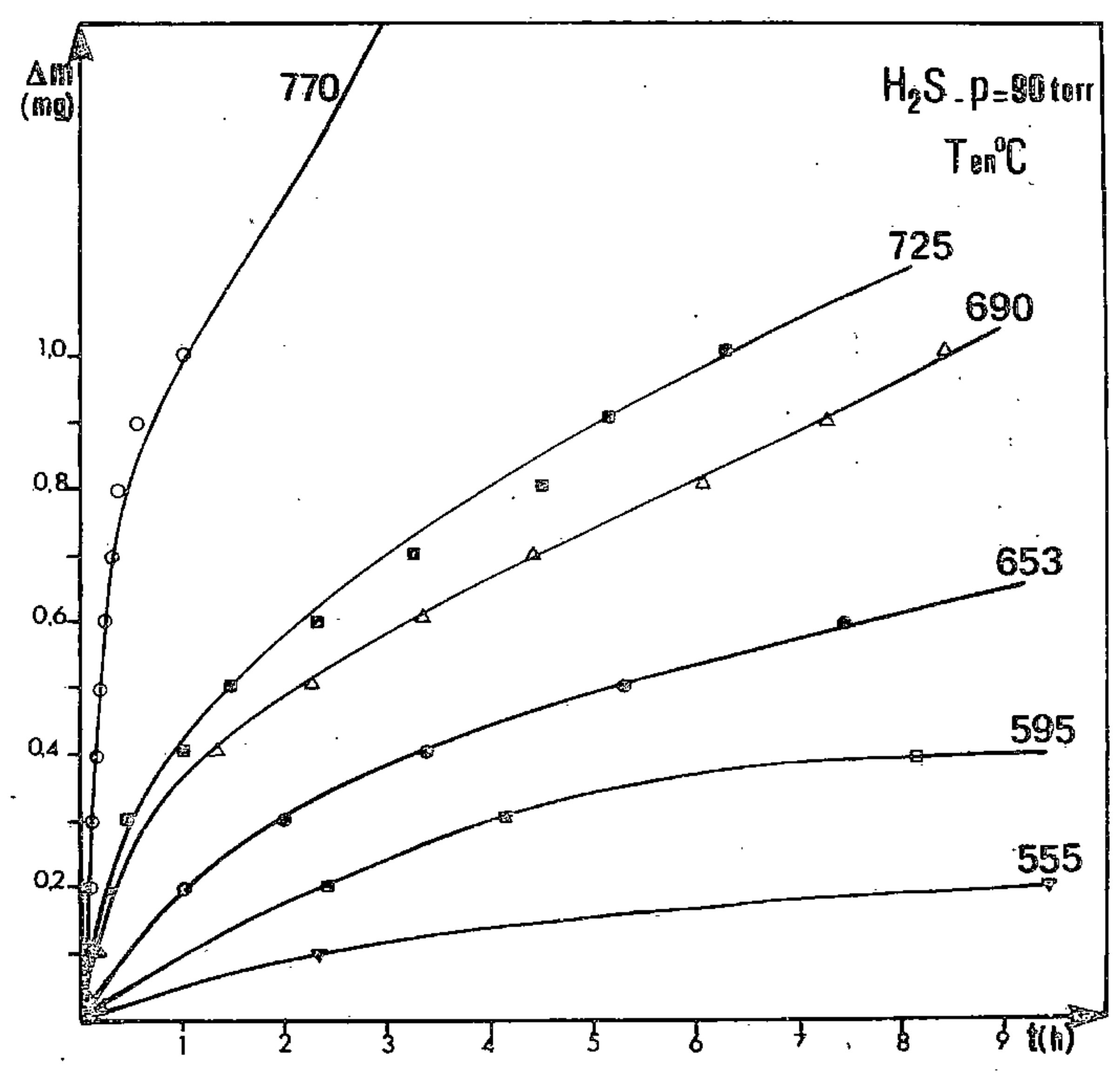


Fig. 2. — Courbes de marche de réaction $\Delta m = f(t)$ sous 90 Torr de sulfure d'hydrogène.

Conclusion. — Ce travail montre que la corrosion du feutre métallique envisagé se fait avec croissance d'une triple couche de corrosion. La partie externe est constituée d'une juxtaposition de petits cristaux de sulfure d'aluminium à travers laquelle pénètre facilement le gaz réagissant.

La partie intermédiaire, constituée de sulfure de nickel, est une couche protectrice à travers laquelle diffusent les espèces ioniques en présence. Le processus global de diffusion est l'étape déterminante de la cinétique de corrosion, d'où l'allure parabolique des courbes de marche de réaction.

Enfin, la partie interne, constituée de sulfure de chrome, croît par corrosion interne et son encombrement, lié au fort taux de Pilling et Bedworth [4] du sulfure n'entraîne aucun effet perturbateur, compte tenu de l'espace libre initial au centre des fibres. Cet espace contribue à la bonne plasticité de l'ensemble.

(*) Remise le 18 février 1980, acceptée le 10 mars 1980.

[1] F. H. Mahler, *Advanced Seal Technology*, PWA-4372, 1972, (DA 739-922).

[2] A. Hivert, P. Lepetit et A. Walder, *Élaboration et application des feutres métalliques à structure fine* (*Congrès de Métallurgie des Poudres*, Grenoble, 1975).

[3] P. Barret, *Cinétique Hétérogène*. Gauthier-Villars, Paris, 1972.

[4] J. Benard, *l'Oxydation des Métaux*. Gauthier-Villars, Paris, 1962.

[5] J. F. Stringer, *High Temperature Corrosion of Aerospace Alloys*, AGARD, AG-200.

[6] P. Mazars, Communication personnelle.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Mirande,
B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex.*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Mesure des enthalpies de formation d'oxynitures de titane cubiques par calorimétrie de réaction à haute température.* Note (*) de **Bernard Granier** et **Jean-Pierre Coutures**, présentée par Jean Wyart.

Les enthalpies de formation des oxynitrures de titane cubiques à 1 500 K sont obtenues à partir de l'enthalpie de la réaction

$$TiO_xN_y + \frac{2-x}{2} O_2 \rightarrow TiO_2 + y/2\, N_2 + \Delta H_T$$

mesurée grâce à un calorimètre fluxmétrique travaillant à haute température. Les étalonnages sont effectués à partir de la chaleur de combustion de $TiO_{1,076}$ à 1 500 K. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs calculées dans l'hypothèse d'idéalité.

The heat of formation of cubic titanium oxinitrides at 1,500 K are measured by reaction calorimetry, with an high temperature fluxmeter calorimeter, according to the reaction

$$TiO_xN_y + \frac{2-x}{2} O_2 \rightarrow TiO_2 + y/2\, N_2 + \Delta H_T.$$

The calibrations are made via the heat of combustion at 1,500 K of $TiO_{1.076}$. The measured date are compared with calculated values in the ideality hypothesis.

Le comportement d'oxydes réfractaires en atmosphère nitrurante est assez mal connu. En effet, l'azote ne réagit que lorsque la pression partielle d'oxygène dans le système est abaissée jusqu'à une valeur suffisamment faible. Ceci peut être atteint en présence d'un réducteur qui peut être le métal du système considéré. Cette technique a été appliquée à l'étude du système titane-oxygène-azote [1].

Dans ce cas, on dispose en effet de très nombreuses données concernant les binaires limitrophes Ti-O et Ti-N. Lorsque l'on trace le diagramme de phase du système ternaire Ti-O -N par exemple à 1 923 K on obtient un vaste domaine de solution solide cubique entre TiO et TiN. L'étude des propriétés thermodynamiques de cette phase a été effectuée par calorimétrie (mesure des enthalpies de formation) et par spectrométrie de masse (mesure des activités). Dans ce qui va suivre nous exposerons les résultats obtenus par calorimétrie, grâce à la mesure de l'enthalpie de la réaction

$$(1) \qquad CTiO_xN_y + \frac{2-x}{2} O_2 \rightarrow TiO_2 + y/2\, N_2 + \Delta H_T.$$

1. Description de l'appareillage. — Nous avons utilisé un calorimètre haute température commercial « SETARAM ». Ce calorimètre est du type fluxmétrique. Il comprend pour l'essentiel deux creusets en alumine placés dans l'axe d'un fourreau cylindrique (diamètre extérieur 20 mm, hauteur 120 mm) également en alumine. Un faisceau de thermocouples différentiels (17 thermocouples Pt/Rh 20 %, Pt/Rh 40 %) placés dans des bifilaires solidaires du fourreau relie les deux creusets (mesure-référence) qui n'ont aucun contact direct avec le fourreau. Cet ensemble est placé à l'intérieur d'un tube laboratoire en alumine équipant un four à résistance chauffante en graphite spécialement usiné (zone de température homogène à 1 200°C : 160 mm). Le four est réfrigéré extérieurement par circulation d'eau. La mesure de température est effectuée grâce à un thermocouple Pt/Rh 20 %, Pt/Rh 40 %, dont la soudure chaude est placée au voisinage immédiat du creuset supérieur. Des dispositifs annexes permettent de réaliser un vide primaire dans le tube laboratoire et également d'y faire circuler des gaz avec des débits rigoureusement contrôlés.

2. Mode opératoire. — La température de travail a été fixée à 1 500 K. Ce choix résulte de deux considérations :

— opérer à une température suffisamment élevée pour que la combustion des échantillons soit assez rapide (durée de combustion inférieure à 60 mn) et complète;

— rester dans un domaine de température où les performances du calorimètre restent acceptables.

Une masse d'environ 50 mg de produit broyé est placée dans un creuset d'alumine qui est introduit dans le calorimètre. Un deuxième creuset vide identique au précédent sert de référence.

Après plusieurs mises sous vide on remplit puis balaye le calorimètre avec un débit d'argon de l'ordre de 5 l/h. L'ensemble est amené à 1 500 K et il faut attendre environ 2 h pour que le signal délivré par l'ensemble des thermocouples se stabilise.

L'oxygène est alors introduit et la quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'échantillon donne naissance à un signal électrique enregistré dont on détermine la surface par planimétrie. L'effet thermique dure de 30 à 40 mn. Ces mesures n'ont été effectuées qu'après deux types d'essais préliminaires. Nous nous sommes en effet assurés que lorsque les côtés mesure et référence du calorimètre étaient occupés par des creusets vides, le changement de gaz (argon-oxygène) n'affectait pas le signal du calorimètre. Ceci est obtenu en ajustant de façon précise les débits respectifs d'argon et d'oxygène préalablement mesurés par un débitmètre thermique. Le changement de gaz est effectué très rapidement à l'aide de vannes électromagnétiques de façon à perturber le moins possible le régime d'écoulement de ces gaz. Également, lorsqu'il y a un échantillon coté mesure, nous avons vérifié en arrêtant l'essai avant l'introduction de l'oxygène, que les échantillons ne subissaient aucune modification de composition ou de structure.

3. Étalonnages. — Afin d'opérer dans des conditions les plus proches des conditions de mesure, nous avons étalonné le calorimètre à partir de la mesure de la chaleur de combustion à 1 500 K de $TiO_{1,076}$

$$TiO_{1,076}+0,462\,O_2 \rightarrow TiO_2. \qquad (2)$$

Cette mesure permet d'obtenir la constante d'étalonnage du calorimètre à partir de la connaissance des enthalpies de formation à 1 500 K de $TiO_{1,076}$ et TiO_2 (J.A.N.A.F. [2] :

$$\Delta H^0_{1500\,K}\ TiO_2 = -224,356\ \text{kcal.mole}^{-1})\ (-939,04\ \text{kJ mole}^{-1})$$

Ariya, Morozava et Volf [3] et Charlu, Kleppa et Reed [4] ont mesuré les enthalpies de formation de divers TiO_x et en particulier dans le domaine d'homogénéité de TiO. Ces travaux s'accordent pour reconnaître une variation linéaire, en fonction du rapport O/Ti, des enthalpies de formation de ces composés entre TiO et Ti_2O_3. En utilisant les valeurs tabulées dans J.A.N.A.F. [2] :

$$\Delta H^0_{1500\,K}\ TiO_{(\beta)} = -126,898\ \text{kcal.mole}^{-1}\ (-531,1\ \text{kJ mole}^{-1}),$$

$$\Delta H^0_{1500\,K}\ Ti_2O_3 = -356,662\ \text{kcal.mole}^{-1}\ (-1492,80\ \text{kJ.mole}^{-1}),$$

et compte tenu de la remarque précédente

$$\Delta H^0_{1500\,K}\ TiO_{1.076} = -134,716\ \text{kcal.mole}^{-1}\ (-563,85\ \text{kJ.mole}^{-1}).$$

4. Résultats. — Nous nous sommes assurés que les relations écrites en (1) et (2) étaient effectives. Le spectre de diffraction X de l'oxyde formé en fin de combustion ne montre que les raies de TiO_2 sous sa forme rutile. Cependant, la prise de poids des échantillons après combustion indique que celle-ci n'est pas complète (en moyenne 98,5 % pour les étalons et 99,1 % pour les oxynitrures). Nous avons appliqué une correction tenant compte de cette fraction d'échantillon n'ayant pas été oxydée.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Leur précision, 5 %, est liée au type de calorimètre utilisé. Pour certaines compositions nous pouvons écrire :

$$TiO_xN_y = y\,TiN + (1-y)\,TiO_q \qquad \text{avec} \quad q = \frac{x}{1-y}$$

et calculer l'enthalpie de formation de la solution dans une hypothèse d'idéalité. L'enthalpie de formation de TiN à 1 500 K est de $-80{,}322$ kcal.mole^{-1} ($-336{,}19$ kJ.mole^{-1}); celle des TiO_q a été calculée comme précédemment indiqué lorsque x et y satisfont à la relation : $0{,}7 < x/(1-y) < 1{,}25$. Nous avons fait figurer dans le tableau cette valeur calculée (ΔH_{calc}) et l'écart en pour cent (e) avec la valeur mesurée.

Tableau

	Composition x	TiO_xN_y y	$\frac{x}{1-y}$	$-\Delta H_{mes}$ kcal.mole^{-1} (kJ mole^{-1})	$-\Delta H_{calc}$ kcal.mole^{-1} (kJ mole^{-1})	e %
1	0,72	0,30	1,029	116,4 (487,2)	116,281 (486,694)	+0,1
2	0,22	0,79	1,048	93,6 (391,8)	91,609 (383,430)	+2,2
3	0,82	0,09	0,901	109,8 (459,6)	113,186 (473,740)	−3,0
4	0,65	0,26	0,878	104,6 (437,80)	105,755 (442,638)	−1,1
5	0,49	0,44	0,875	98,6 (412,7)	98,746 (483,701)	−0,1
6	0,21	0,70	0,700	83,4 (349,1)	85,673 (358,584)	−2,7
7	0,03	0,88	0,250	78,3 (327,7)		
8	0,59	0,24	0,776	100,5 (420,6)	97,951 (409,974)	+2,6
9	0,19	0,62	0,500	82,0 (343,2)		
10	0,66	0,07	0,710	96,0 (401,8)	95,658 (400,377)	+0,4
11	0,53	0,21	0,671	89,8 (375,9)		
12	0,39	0,35	0,600	86,3 (361,2)		
13	0,18	0,55	0,400	78,4 (328,1)		
14	0,04	0,69	0,129	71,7 (300,1)		
15	0,16	0,49	0,314	68,0 (284,6)		

Comme on peut le constater cet écart reste faible et justifie l'hypothèse d'idéalité.

5. Conclusion. — La calorimétrie de réaction haute température donne à 1 500 K les enthalpies de formation des oxynitrures de titane TiO_xN_y cubiques pour les comparer à un modèle d'idéalité.

(*) Remise le 17 avril 1980.

[1] B. Granier et J. P. Coutures, *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.* (en cours de publication).

[2] J.A.N.A.F., *Thermochemical Tables*, Dow Chemical Company N.S.R.D.S., N.B.S. 37 U.S. Government Printing Office 1971 et Suppl. 1975.

[3] S. M. Ariya, M. P. Morozova et E. Volf, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2, 1952, p. 16.

[4] T. V. Charlu, O. J. Kleppa et T. B. Reed, *J. Chem. Thermodynamique*, 6, 1974, p. 1065.

Laboratoire des Ultraréfractaires du C.N.R.S.,
B. P. n° 5, 66120 *Odeillo/Font-Romeu.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Mesures de conductivité dans le système Bi_2O_3-PbO par la méthode des impédances complexes.* Note (*) de **Philippe Demonchy, Jean-Claude Boivin** et **Daniel Thomas**, transmise par Georges Champetier †.

La conductivité d'échantillons frittés de composition $[(Bi_2O_3)\ 0{,}455]\ [(PbO)\ 0{,}555]$ a été mesurée par la méthode des impédances complexes. Les mesures mettent en évidence un saut de conductivité important ($\sim 10^3$) accompagnant la transition de phases signalée antérieurement. Au-delà de 600°C, σ est de l'ordre de $1\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

The conductivity of sintered samples of $[(Bi_2O_3)\ 0.455]\ [(PbO)\ 0.555]$ *was measured using complex impedance analysis. A large increase* ($\sim 10^3$) *of* σ *was observed at the previously described transition. At temperature greater than 600°C,* σ *is close to* $1\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

L'intérêt, pour l'obtention de conducteurs anioniques de hautes performances, d'associer l'anion F^- à des cations fortement polarisables [1] comme Bi^{3+} et Pb^{2+} a été mis en évidence [2].

Les applications potentielles des conducteurs par ion O^{2-} nous ont conduits à étudier la conductivité des phases du système Bi_2O_3-PbO afin de vérifier si des résultats analogues pouvaient être obtenus pour ce type de conducteurs.

Une étude complète du système a été réalisée antérieurement au laboratoire [3]. Parmi les nombreuses phases mises en évidence, une solution solide de symétrie cubique centrée dénommée β retient particulièrement l'attention. Elle se caractérise par une non-stœchiométrie variant dans des limites importantes et une température de formation inférieure à 600°C. Cette solution solide ne peut être préservée par trempe, mais subit au refroidissement une transformation allotropique. Lorsqu'au moins le tiers du bismuth est substitué par le plomb, elle évolue vers une variété de symétrie quadratique dénommée β_2. Les mesures de densité et des paramètres de la maille indiquent qu'ont peut lui attribuer la formule : $Bi_{1-x}Pb_xO_{1,5-x/2}$ avec $0{,}33 < x < 0{,}54$. Cette variété est elle-même métastable. Un recuit effectué entre 450 et 580°C provoque la formation d'un composé défini auquel a été attribuée, par le biais de l'analyse radiocristallographique, la formule $Bi_8Pb_5O_{17}$. Compte tenu de la possibilité d'explorer, pour la valeur $x = 0{,}384$, la conductivité de trois phases de structures différentes, les premières mesures ont été entreprises sur des échantillons de cette composition et leurs résultats sont rassemblés dans la présente Note.

Les phases sont préparées à partir du mélange des oxydes dans les proportions $4\,Bi_2O_3$, 5 PbO, portés à 620°C pendant 24 h à l'air en nacelles d'or. Le refroidissement conduit à la variété métastable β_2. Les échantillons destinés aux mesures de conductivité sont ensuite comprimés (1 000 kg/cm^2) sous forme de pastilles, puis frittés dans le domaine de stabilité de β, vers 630°C, ce qui permet d'atteindre un taux de compacité de l'ordre de 90 %. Certains d'entre eux subissent alors un recuit de quelques heures à 550°C afin de permettre la formation quantitative de la phase $Bi_8Pb_5O_{17}$. Des électrodes d'or sont alors déposées par évaporation-condensation sous vide et la conductivité mesurée à l'air par la méthode des impédances complexes [4].

Les figures 1 et 2 représentent la variation de log σ en fonction de 1 000/T pour un cycle chauffage-refroidissement dans le cas de $Bi_8Pb_5O_{17}$ (*fig.* 1) et de β_2 (*fig.* 2). Dans ce dernier cas, la conductivité est initialement supérieure mais, conformément aux études antérieures, la décomposition de la solution solide en $Bi_8Pb_5O_{17}$ intervient à partir de 450°C et la courbe rejoint celle obtenue pour le composé défini. A partir de 580°C se manifeste un accroissement brutal et important de conductivité, de l'ordre de trois décades, associé à la transformation $Bi_8Pb_5O_{17} \rightarrow$ solution solide β.

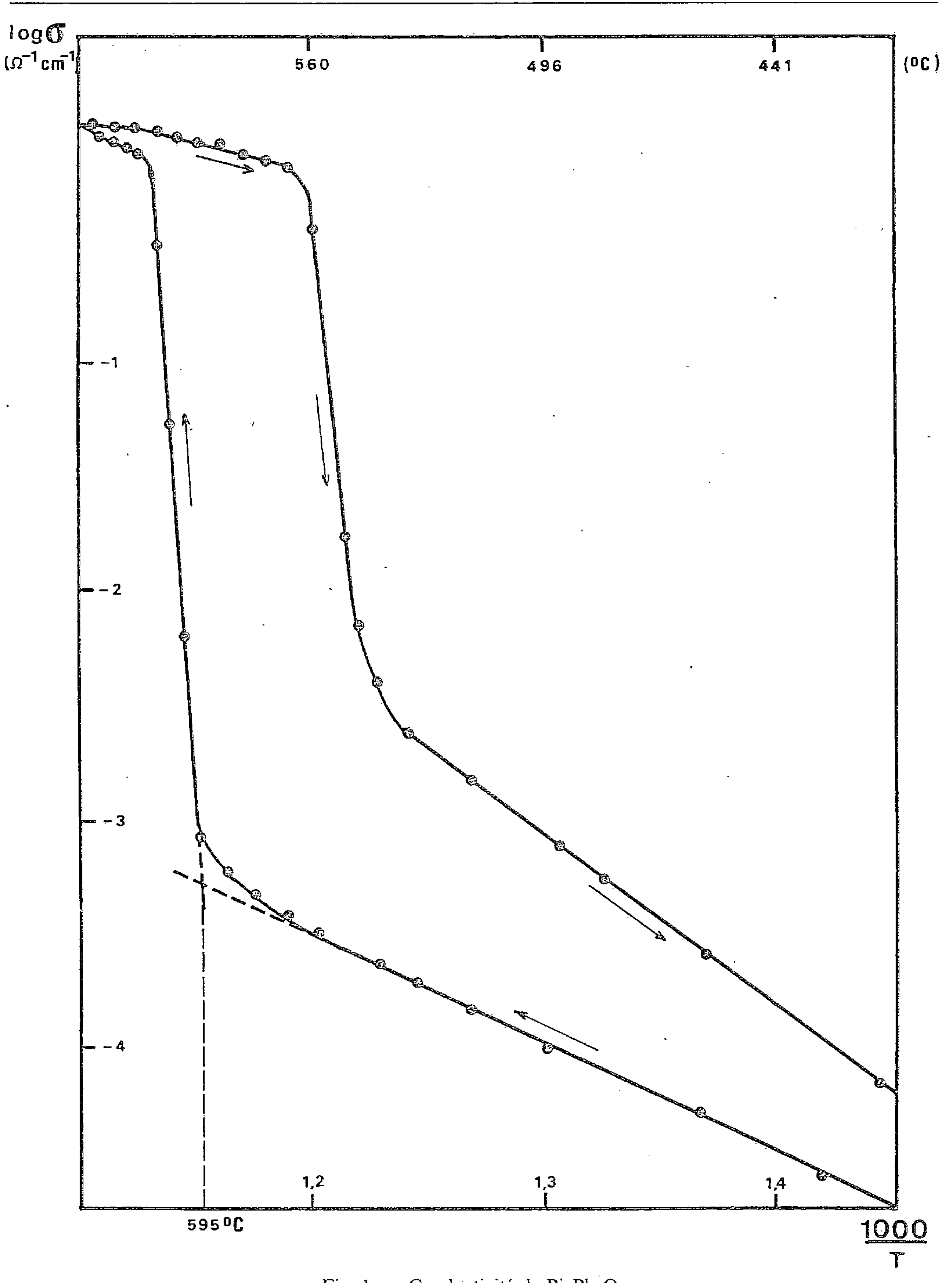


Fig. 1. — Conductivité de $Bi_8Pb_5O_{17}$.

De part et d'autre de la transition, la conductivité suit une loi de type Arrhénius. Dans le domaine d'existence du composé défini, l'énergie d'activation vaut 1,1 eV; elle s'établit à 0,3 eV dans le domaine de la solution solide β. Cette dernière valeur est conservée au cours du refroidissement. Un phénomène d'hystérésis important affecte la transformation $\beta \rightarrow \beta_2$, qui s'effectue une trentaine de degrés au-dessous de la température de transition enregistrée

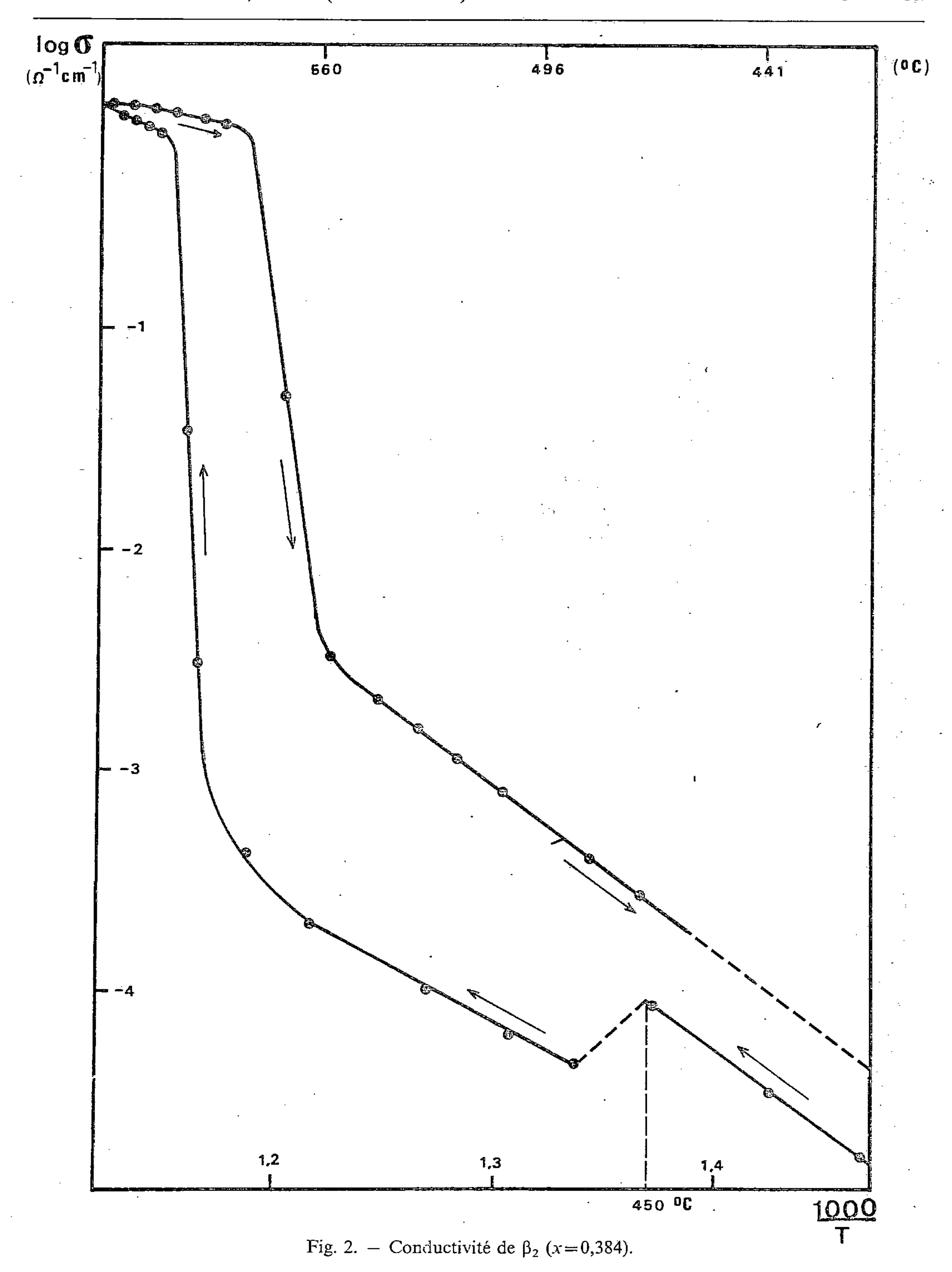


Fig. 2. — Conductivité de β_2 ($x=0,384$).

lors du chauffage; ce phénomène a déjà été observé par ATD [3]. La variation de log σ demeure dans les deux cas linéaires. Après la transformation, l'énergie d'activation s'établit à 1,5 eV, c'est-à-dire sensiblement à la même valeur que celle mesurée au cours du chauffage de β_2 au-dessous de 450°C.

Une première estimation de l'influence de la pression d'oxygène a été obtenue en effectuant la mesure de σ sous des pressions partielles de O_2 plus faibles. Sous 1 atm d'azote de qualité « R », au-dessous de 450°C, le comportement de l'échantillon est identique à celui décrit précédemment mais on note, dès cette température, une réduction de l'oxyde mixte qui interdit la mise en évidence de la transition; cette dernière est, par contre, observée pour $P(O_2)=5.10^{-3}$ atm et il ne se manifeste aucune variation significative par rapport aux résultats obtenus pour $P(O_2)=0{,}21$ atm. Ces observations militent en faveur d'une conduction d'origine essentiellement ionique, mais seules des mesures de nombre de transport, qui sont en voie de réalisation, permettront d'apprécier l'étendue du domaine électrolytique de ces phases.

Les résultats obtenus appellent quelques remarques : la conductivité du composé $Bi_8Pb_5O_{17}$ n'est pas très différente de celle de la solution solide métastable β_2; il est vraisemblable que, malgré les différences de structures suggérées par la comparaison des spectres de poudre [3], les anions disposent néanmoins, dans $Bi_8Pb_5O_{17}$, d'un sous-réseau lacunaire du même type que celui de β_2, la transition d'une structure à l'autre mettant sans doute en jeu de manière prépondérante des déplacements cationiques.

La valeur de la conductivité manifestée par la variété α à partir de 600°C ($1{,}1\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est au moins d'un facteur 10 supérieure à celle des meilleurs oxydes à cette température : $(Bi_2O_3)\ 0{,}75\ (Y_2O_3)\ 0{,}25$: $7.10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ [5] $(Bi_2O_3)\ 0{,}65\ (Gd_2O_3)\ 0{,}35$: $2{,}5.10^{-1}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ [6] $(CeO_2)\ 0{,}95\ (Y_2O_3)\ 0{,}05$: $10^{-1}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ [7]. Elle est aussi supérieure à la conductivité que manifestent, vers 700°C, les solutions solides rhomboédriques $Bi_{1-x}Sr_xO_{1,5-x/2}$ récemment analysées par les auteurs [8] selon la même méthode. Il semble donc que le nombre important de lacunes dû à la présence d'un élément de valence inférieure à trois ne soit pas le seul élément déterminant mais que la présence d'un second cation de polarisabilité comparable à celle de Bi^{3+} provoque, comme dans le cas des fluorures, une amélioration sensible des performances de ce type de conducteur.

(*) Remise le 19 novembre 1979, acceptée après révision le 31 mars 1980.

[1] M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Solid Electrolytes as a Materials Problem*, in *Solid Electrolytes*, P. Hagenmuller et W. van Gool, éd., Academic Press, 1978.

[2] C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J. M. Reau et P. Hagenmuller, *Mater. Res Bull.*, 11, 1976, p. 145.

[3] J. C. Boivin, *Thèse d'État*, Lille, 1975.

[4] G. Magniez, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1976.

[5] T. Takahashi, H. Iwahara et T. Arao, *J. Appl. Electrochem.*, 5, 1975, p. 187.

[6] T. Takahashi, T. Esaka et H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, 5, 1975, p. 197.

[7] H. L. Tuller et A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1975, p. 255.

[8] P. Demonchy, P. Conflant, J. C. Boivin et D. Thomas, Comptes rendus 289, série C, 1979, p. 317.

Laboratoire de Cristallochimie, U.E.R. et E.N.S. de Chimie,
Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Quelques nouveaux composés d'insertion du graphite : les ternaires graphite-rubidium-thallium.* Note (*) de **Philippe Lagrange, Mohamed El Makrini** et **Albert Herold,** transmise par Jean Barriol.

L'alliage liquide thallium-rubidium de composition $RbTl_{1,5}$ s'insère massivement dans le graphite. Nous avons synthétisé deux composés de premier stade isomères, de formule $RbTl_{1,5}C_4$, notés α et β, et un composé de second stade de formule $RbTl_{1,5}C_8$. Les dilatations du réseau graphitique selon l'axe **c** sont les plus importantes qu'on ait jamais enregistrées au cours d'un phénomène d'insertion dans le graphite.

*The thallium-rubidium liquid alloy of composition $RbTl_{1.5}$ intercalates massively into graphite. We have synthesized two first stage isomeric compounds, of formula $RbTl_{1.5}C_4$ denoted α and β, and a second stage compound of formula $RbTl_{1.5}C_8$. The **c** axis dilations of the graphitic lattice are the largest that have been observed in graphite intercalation phenomena.*

Nous avons montré récemment [1] que l'alliage fondu de composition $KTl_{1,5}$ s'insérait dans le graphite en donnant un composé ternaire très riche en métal de couleur jaune pâle, appartenant au premier stade. Sa formule est voisine de $KTl_{1,5}C_4$. Le composé de second stade correspondant, de formule $KTl_{1,5}C_8$, a également pu être isolé; il est de couleur rose.

On pouvait supposer que l'alliage de composition $RbTl_{1,5}$ s'insérerait de la même façon dans le graphite, puisque les amalgames KHg et RbHg se comportent de façon tout à fait semblable vis-à-vis du graphite ([2], [3]). Or, il n'en est rien, et un phénomène nouveau apparaît dans ce cas.

Une première série d'expériences a été réalisée en faisant agir un excès d'alliage liquide $RbTl_{1,5}$ sur des échantillons de pyrographite. Cette méthode permet de séparer aisément le produit réactionnel de l'alliage, et de suivre facilement le phénomène aux rayons X.

L'alliage liquide $RbTl_{1,5}$ s'insère directement dans le graphite et conduit à un produit de couleur jaune pâle, et de formule voisine de $RbTl_{1,5}C_4$. L'observation des réflexions 00*l*, que l'on peut isoler à l'aide d'un montage goniométrique sur ces échantillons préparés à partir de pyrographite ([1]), indique toujours la présence simultanée de deux composés de premier stade. Leurs périodes d'identité respectives selon l'axe **c** valent 12,65 et 13,40 Å (*fig.* 1). Les dilatations correspondantes du graphite initial, soient 277 et 300 %, sont les plus importantes, jamais enregistrées lors de la formation de composés d'insertion du graphite.

Une série d'expériences réalisées *en présence d'un excès d'alliage liquide* ont montré l'influence des deux facteurs durée et température de réaction sur les quantités relatives des deux phases présentes dans le produit réactionnel, et que nous appellerons α ($I_c = 12,65$ Å) et β ($I_c = 13,40$ Å).

A 300°C et au bout de quelques heures, la phase α est pratiquement seule présente. Si l'on continue à chauffer, la phase β commence à apparaître, pour devenir prépondérante au-delà de 2 jours.

A 400°C, les deux phases sont toujours présentes dans le produit réactionnel, et c'est la phase β qui prédomine. Enfin, à 500°C, cette phase apparaît pratiquement pure.

Ainsi, il semble bien que la phase β soit la plus stable des deux, puisqu'une élévation de température ou une augmentation du temps de réaction provoquent une disparition partielle ou totale de la phase α. Celle-ci apparaîtrait donc comme une étape transitoire vers la formation de la phase β.

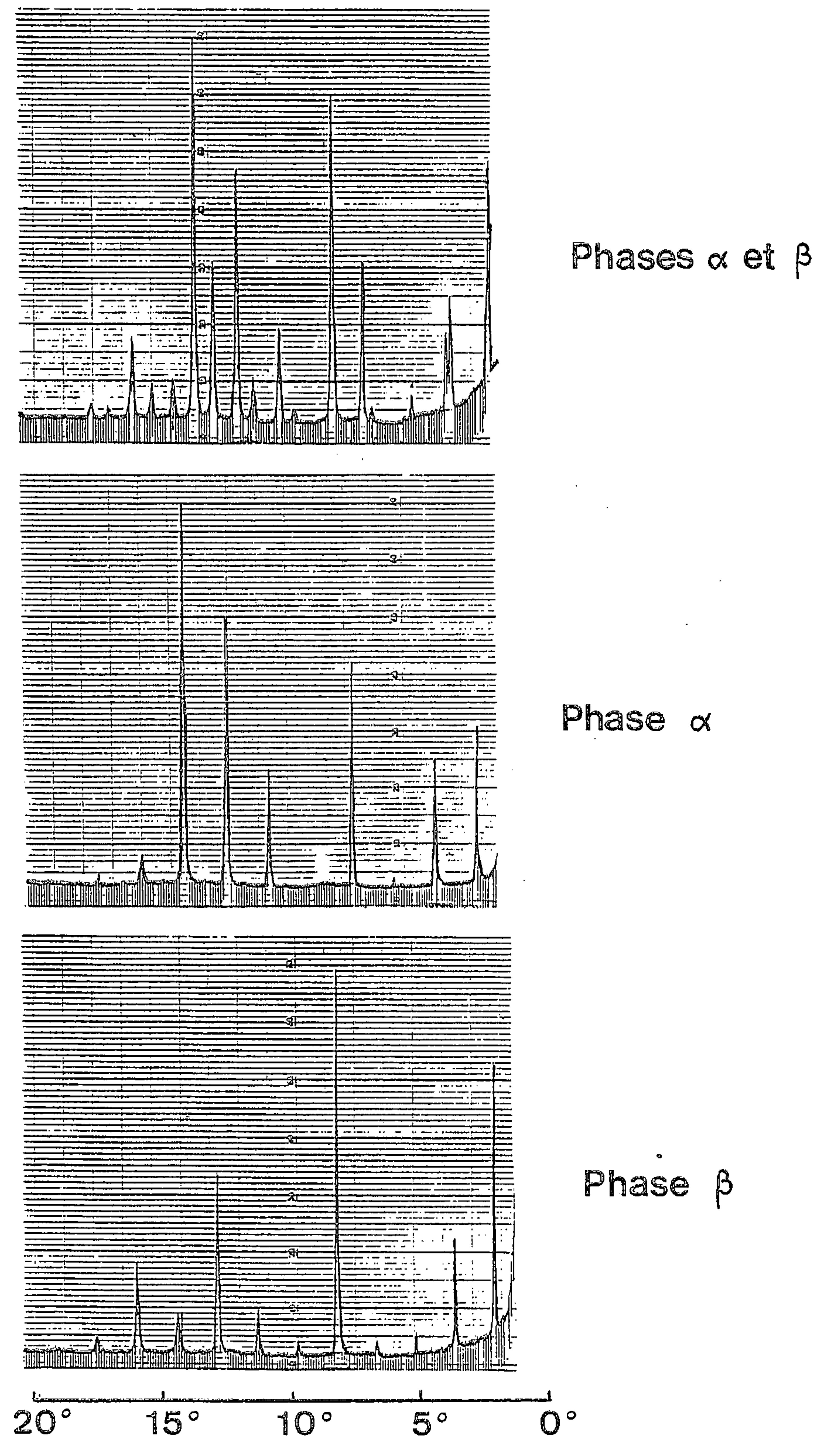


Fig. 1. — Diffractogrammes « 001 » de $RbTl_{1,5}C_4$ (anticathode : Mo).

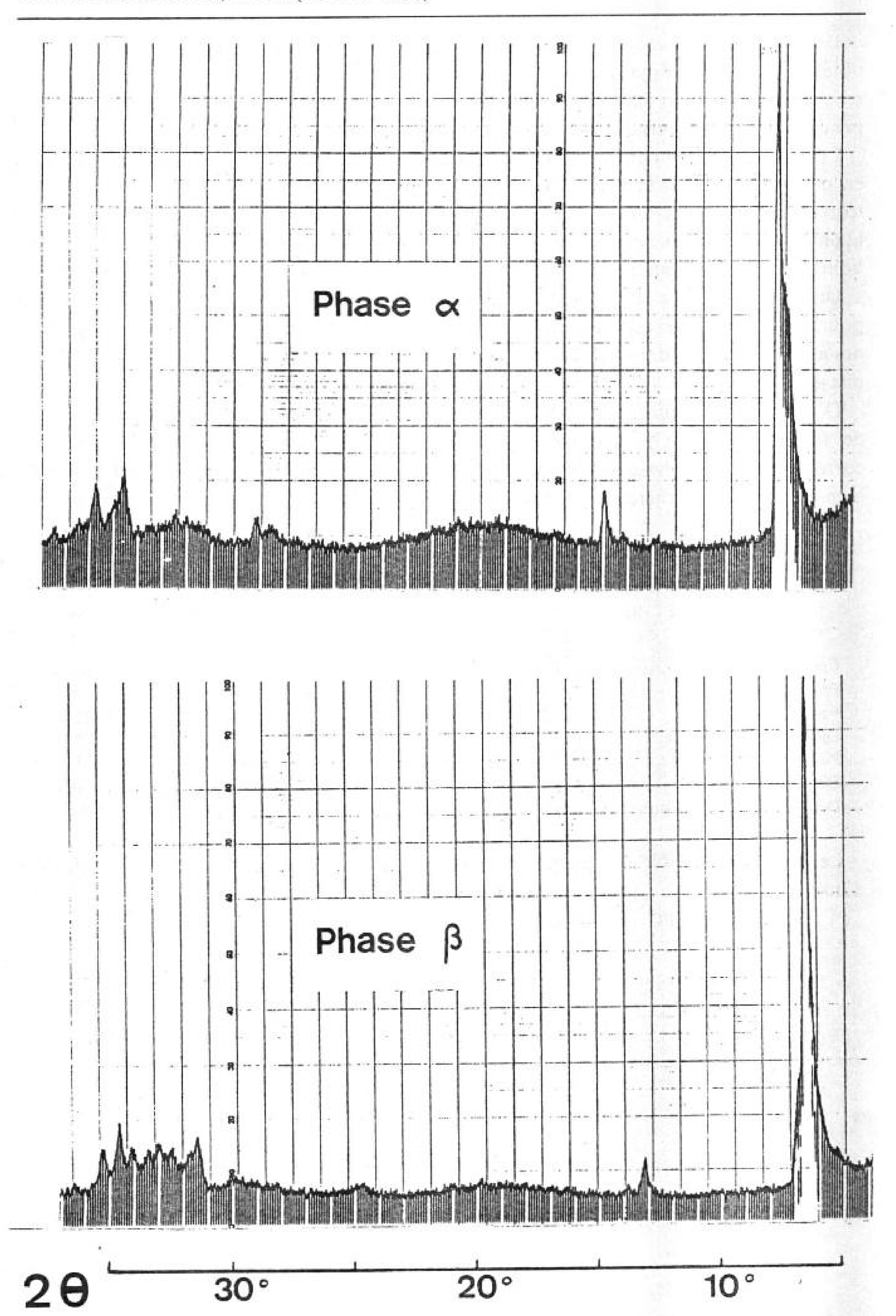


Fig. 2. — Diffractogrammes de poudres de $RbTl_{1,5}C_4$ (anticathode : Cu).

Il existe un second moyen de préparer la phase β à l'état pur, à partir du produit biphasé obtenu par action sur pyrographite d'un excès de l'alliage liquide $RbTl_{1,5}$. Il suffit en effet de recuire ce produit en tube scellé sous vide, *en l'absence d'alliage*, entre 200 et 300°C, et pendant une durée variant entre une semaine et deux jours selon la température.

Ces deux nouveaux composés peuvent également être préparés à partir de graphite naturel en poudre. A 300°C, et après une dizaine d'heures, l'insertion est totale et conduit à la formation de la phase α pure (*fig.* 2). Si l'on prolonge le chauffage, à la même température, la phase α disparaît progressivement au profit de la phase β, qui reste pratiquement seule au bout d'un mois de chauffage (*fig.* 2).

On remarquera que ces deux phases possèdent la même formule chimique $RbTl_{1,5}C_4$. On pourrait les considérer comme deux « isomères », qui ne différeraient que par l'arrangement des atomes de métal dans les feuillets insérés; la phase α serait métastable, par rapport à la phase β.

D'autre part, un seul composé de second stade a pu être observé et isolé : de couleur rose et de formule $RbTl_{1,5}C_8$, il correspond au composé β de premier stade. Le composé correspondant à la phase α n'est jamais apparu, même de façon transitoire. Ce fait semble bien confirmer le caractère stable des feuillets métalliques les plus épais.

TABLEAU

Composé C-Rb-Tl	1er stade phase α	1er stade phase β	2e stade
Couleur	jaune pâle	jaune pâle	rose
Prise de masse	~ 820 %	~ 820 %	~ 410 %
Formule chimique	$RbTl_{1,5}C_4$	$RbTl_{1,5}C_4$	$RbTl_{1,5}C_8$
Dilatation selon l'axe **c**	277 %	300 %	150 %
Période d'identité I_c	12,65 Å	13,40 Å	16,75 Å
Distance interplanaire d_i	12,65 Å	13,40 Å	13,40 Å
Densité cristallographique	5,52	5,21	4,62

Le tableau rassemble quelques données qui caractérisent ces trois nouveaux composés d'insertion.

(1) Pyrographite « HOPG » de « l'Union Carbide », fourni gracieusement par A. W. Moore.

(*) Remise le 24 mars 1980.

[1] M. El Makrini, P. Lagrange et A. Herold, *Carbon* (à paraître).
[2] M. El Makrini, P. Lagrange, D. Guerard et A. Herold, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 303.
[3] M. El Makrini, P. Lagrange, D. Guerard et A. Herold, *Carbon* (à paraître).

Laboratoire de Chimie du Solide minéral, associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale appliquée, Université de Nancy-I,
C.O. 140,54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Action du thioformanilide sur les gem dicyanoépoxydes; synthèse inattendue de thiazolinones*-2. Note (*) de **Michèle Baudy** et **Albert Robert**, présentée par Henri Normant.

Contrairement aux autres thioamides N-substitués qui réagissent avec les gem dicyano époxydes pour donner des thiazoles mésoioniques, le thioformanilide réagit avec ces mêmes époxydes pour donner des thiazolinones-2. Un lactame bicyclique intermédiaire est proposé pour cette réaction.

While N-substituted thioamides react with gem dicyanoepoxides to give mesoionic thiazoles, thioformanilide reacts with the same epoxides to give 2-thiazolinones. A bicyclic lactam is postulated as an intermediate for this reaction.

De nombreux thiazoles mésoioniques **5** diversement substitués en position 2, 3 et 5 peuvent être préparés à partir de la réaction des gem dicyanoépoxydes **1** avec les thioamides N-substitués **2** ([1], [2]) (schéma 1).

Ar-CH—C(CN)$_2$ (O) **1** + R_1—C(=S)—NHR_2 **2** ⟶ [Ar, CN, C=C, S, O, C, R_1, NHR_2] **3**

⟶ [Ar, C=C=O, S, C=N—R_2, R_1] **4** ⟶ Ar, O^-, (+), S, N, R_2, R_1 **5**

Schéma 1

Une réaction particulière est cependant observée lorsque $R_1=H$, $R_2=Ph$. En effet, les époxydes **1** en solution dans de l'acétone réagissent lentement à la température ambiante avec le thioformanilide **2** ($R_1=H$, $R_2=Ph$) pour donner les thiazolinones-2 **6**.

Ar, S, O, C—N, H, Ph

6

La structure des composés **6** est en accord avec les spectres infrarouges, RMN et de masse (tableau). Une étude des ions métastables par spectroscopie de masse selon la technique DADI (Mike) [3] montre que l'ion moléculaire perd directement le fragment COS. Par

ailleurs, une désulfurisation par le nickel de Raney de **6** (X=H) confirme l'enchaînement des atomes dans la molécule. On isole en effet l'amine $PhCH_2CH_2NHPh$ (**7**), qui est identifiée par comparaison de ses spectres infrarouge et RMN avec ceux d'un échantillon authentique [4].

TABLEAU

Caractéristiques des thiazolinones-2 **6**

Ar	C_6H_5	$p\,ClC_6H_4$	$p\,MeOC_6H_4$	$p\,NO_2C_6H_4$	$m\,ClC_6H_4$	C_6H_5 (ᵃ)
F (°C)	112	172	164	250	118	150
Rdt (%)	30	60	60	75	30	30
Infrarouge (CCl_4)	1 689	1 692	1 689	1 697	1 692	1 694
$RMN_{(CDCl_3)}$, δH_4	7,10	7,08	(ᵇ) $\delta_{OCH_3}=3,96$	(ᵇ)	7,12	7,08
Masse $M^{+\cdot}$ Calc.	253,056 132	287,017 160	283,066 96	298,041 210	287,017 60	287,017 160
Masse $M^{+\cdot}$ Tr.	253,056 6	287,017 1	283,066 8	298,041 1	287,016 8	287,016 8

(ᵃ) Cette thiazolinone-2 **6** obtenue par réaction de **1** (X=H) et de **2** (R_1=H, R_2=$p\,ClC_6H_4$) est substituée en position 3 par un groupe $p\,ClC_6H_4$.

(ᵇ) Signal confondu avec les signaux des protons aromatiques.

Il est connu que les composés mésoioniques peuvent se réarranger par voie photochimique par l'intermédiaire d'un composé bicyclique ([5], [6]). Il a par exemple été montré que le thiazole mésoionique **5** (X=H, R_1=SMe, R_2=Me) se réarrange en thiazolinone-2 **9** [6].

8 **9**

On peut remarquer qu'une réaction analogue transformerait les thiazoles mésoioniques **5** (R_1=H, R_2=Ph) en thiazolinones-2 **6**. Nous avons montré que la formation des thiazoles mésoioniques **5** à partir des époxydes **1** et des thioamides **2** procède par les intermédiaires **3** et **4**. Il semble raisonnable de postuler la formation de ces mêmes intermédiaires au cours de la réaction du thioformanilide sur les époxydes **1**. La cyclisation de **4**, qui correspond à la cycloaddition intramoléculaire d'une imine sur un cétène ([7], [8]), pourrait donner le lactame bicyclique **10** (analogue à **8**) précurseur de la thiazolinone-2 **6** (schéma 2, voie *a*). Il est peu probable que le thiazole mésoionique **5** (R_1=H, R_2=Ph) puisse conduire au lactame **10** par voie thermique; nous écartons donc la voie *b* du schéma 2.

Un argument en faveur de la formation de l'intermédiaire **3** résulte de la réaction de réduction de l'oxathiole **11** (Ar=$p\,ClC_6H_4$) [2] par le borohydrure de sodium. L'oxathiole **11** est en effet rapidement réduit par le borohydrure de sodium et conduit de façon quantitative à la thiazolinone-2 **6** (Ar=$p\,ClC_6H_4$) identique à la thiazolinone-2 **6** obtenue à partir de l'époxyde **1** (Ar=$p\,ClC_6H_4$) et du thioformanilide. Nous avons montré par ailleurs que les intermédiaires du type **3** évoluent avec perte de HCN pour donner les cétènes **4** [9].

Alors que les thiazoles mésoioniques **5** correspondent généralement à la forme tautomère stable des cétènes **4**, les cétènes **4** ($R_1 = H$, $R_2 = Ph$) évolueraient de façon particulière en lactames **10** puis en thiazolinones-2 **6**.

Schéma 2

(*) Remise le 14 avril 1980.

[1] M. BAUDY et A. ROBERT, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976, p. 23.
[2] M. BAUDY, A. ROBERT et A. FOUCAUD, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 3732.
[3] U. P. SCHLUNEGGER, *Angew. Chem.*, 14, 1975, p. 679.
[4] M. JULIA et J. LENZI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1051.

[5] D. H. R. BARTON, E. BUSCHMANN, J. HAÜSLER, C. W. HOLZAPFEL, T. SHERADSKY et D. A. TAYLOR, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 1977, p. 1107.

[6] O. BUCHARDT, J. DOMANUS, N. HARRIT et A. HOLM, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1974, p, 376.

[7] R. N. LACEY, *The Chemistry of Alkenes*, S. PATAI, éd., J. Wiley, New York, 1964.

[8] H. W. MOORE, L. HERNANDEZ Jr et R. CHAMBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 2244.

[9] Résultats non publiés (soumis pour publication à *Tetrahedron Letters*).

Groupe de Recherches de Chimie structurale,
Équipe associée au C.N.R.S.,
Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 *Rennes.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Dépendance angulaire des constantes de couplage vicinal J ($^{13}CH_3-N-C^\alpha-H^\alpha$) dans les peptides N-méthylés.* Note (*) de **Manh Thong Cung, Guy Boussard, Bernard Vitoux** et **Michel Marraud,** transmise par Jean Barriol.

La résonance magnétique nucléaire du carbone ^{13}C en abondance naturelle peut être utilisée dans un but d'analyse conformationnelle des peptides N-méthylés. L'examen de quelques composés de géométrie connue montre que la constante de couplage vicinal dans le fragment $^{13}C-N-C^\alpha-H^\alpha$ des peptides N-méthylés est liée à l'état rotationnel de la liaison $N-C^\alpha$ par une relation de type Karplus. Celle-ci est appliquée au cas de deux oligopeptides N-méthylés.

Natural abundance carbon ^{13}C nuclear magnetic resonance can be applied to conformational studies of N-methylated peptides. Investigations on some compounds with known conformational features show that the vicinal coupling constant in the $^{13}CH_3-N-C^\alpha-H^\alpha$ fragment of N-methylated peptides is related to the rotational state of the $N-C^\alpha$ bond, by a Karplus-type relation which is then applied to the conformational study of two N-methylated oligopeptides.

L'analyse conformationnelle des peptides en solution fait largement appel à la résonance magnétique nucléaire et plus particulièrement à la mesure des constantes de couplage vicinal J dans les fragments $H-N-C^\alpha-H^\alpha$ [1].

Cette grandeur n'est évidemment plus accessible dans les peptides N-méthylés dont l'importance biologique est cependant indéniable puisqu'ils apparaissent dans les toxines, les antibiotiques, les transporteurs d'ions, etc. [2].

C'est pourquoi nous proposons l'utilisation du couplage dans le fragment $^{13}CH_3-N-C^\alpha-H^\alpha$ des peptides N-méthylés car le signal ^{13}C du groupe N-méthyle est amplifié par effet Overhauser et est facilement interprétable. A partir de composés de géométrie connue, nous avons établi une relation entre la constante J ($^{13}C-N-C^\alpha-H^\alpha$) et l'angle dièdre Θ autour de la liaison $N-C^\alpha$, lui-même lié à l'angle conformationnel φ, couramment utilisé en analyse conformationnelle des peptides [3].

Méthode expérimentale. — En abondance naturelle de carbone ^{13}C, la mesure des couplages $^{13}C/^{1}H$ nécessite, dans les conditions usuelles, de très fortes concentrations. Afin d'éviter des variations conformationnelles des peptides par agrégation, nous avons employé une méthode rapide qui permet l'utilisation de concentrations relativement faibles, inférieures à 0,1 mol/l. Cette méthode quoique peu utilisée, est connue sous le nom de « Zéro Filling Technique ». On ne conserve comme partie utile que 10 à 25 % de l'interférogramme selon que ce dernier décroît plus ou moins rapidement, et le reste est remplacé par des zéros. On peut alors diviser par un facteur de 4 à 10 l'intervalle entre deux impulsions.

Les spectres ^{13}C non découplés des protons ont été tracés en conservant l'effet Overhauser. Tous les couplages $^{13}C/^{1}H$ ont été obtenus sur des solutions à 0,1 mol/l dans $CDCl_3$ ou CCl_4 pour un temps d'acquisition inférieur à 2 h.

Principes de la méthode. — Le calcul de l'intensité J des couplages vicinaux en fonction de la géométrie de fragments contenant des atomes à orbitales électroniques *s* et *p* montre que celle-ci peut être représentée par l'expression dite de Karplus.

$$J = A \cos 2\Theta - B \cos\Theta + C.$$

La valeur des constantes A, B et C varie avec l'état d'hybridation des orbitales [4] et l'électro-négativité des groupes adjacents [5].

Expérimentalement, les constantes A, B et C peuvent être estimées à partir de composés modèles de géométrie connue. En particulier, du fait de la parité de la fonction J (Θ), la constante C est la valeur moyenne de cette fonction dans l'intervalle $0° \leq \Theta \leq 360°$. Elle représente donc l'intensité du couplage dans les fragments $^{13}C-N-C^{\alpha}H_3^{\alpha}$.

Résultats. — Les mesures effectuées sur le diméthylacétamide dans un grand nombre de solvants ont montré que la constante de couplage vicinal dans le fragment $^{13}CH_3-N-CH_3$ était pratiquement indépendante de sa disposition *cis* ou *trans* par rapport au groupe carbonyle.

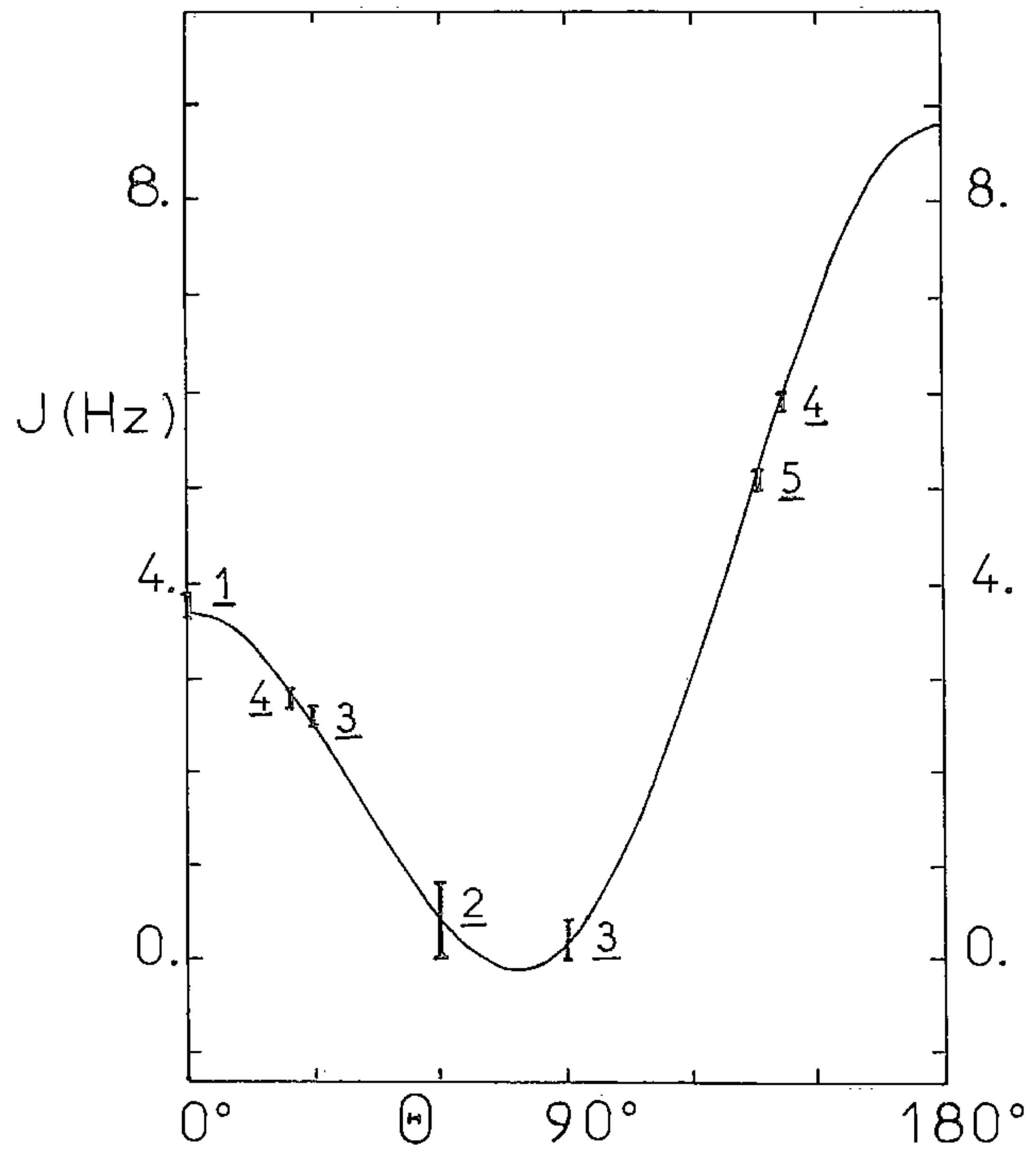


Fig. 1. — Variation de J ($^{13}CH_3-N-C^{\alpha}-H^{\alpha}$) dans les composés **1** à **5**.
La courbe correspond à la relation $J(\Theta)=3{,}0_5 \cos 2\Theta - 2{,}5_5 \cos \Theta + 3{,}2$.

L'effet d'électronégativité des substituants a été jugé trop faible pour justifier une correction ainsi que le montre l'invariance des données relatives à plusieurs composés dans lesquels le fragment $^{13}CH_3-\overset{|}{N}-\underset{|}{\overset{|}{C^{\alpha}}}-H^{\alpha}$ porte des substituants variés H, CH_3, CO_2-CH_3, $CO-NHCH_3$...

Ces observations permettent d'attribuer à la constante C la valeur de 3,2 Hz.

Les constantes A et B ont été calculées à partir des composés rassemblés dans le tableau. La symétrie des molécules **1** et **2** fixe l'angle Θ aux valeurs 0 et 60° respectivement. La géométrie du composé **3** n'est pas exactement connue. Cependant, les structures cristallines de dicétopipérazines contenant un résidu proline montrent que l'angle relatif au second résidu est voisin de 30 ou de 90° selon la chiralité de ce dernier [6].

La dérivé **4** ne présente pas la rigidité conformationnelle d'un cycle. Mais des études par spectroscopie infrarouge et RMN du proton ([7], [8]) ont montré l'existence de deux conformations en échange lent correspondant aux dispositions *cis* et *trans* de la fonction amide médiane. La conformation *trans* majoritaire est stabilisée par une liaison hydrogène

TABLEAU

Modèles utilisés pour l'établissement de la relation entre J ($^{13}CH_3-N-C^{\alpha}-H^{\alpha}$) et l'angle dièdre Θ.

Composé	Θ	J(Hz) mesuré	J(Hz) calculé
1	0°	3,8 ± 0,1([a])	3,7
2	60°	< 0,8 ([a])	0,4
3	Θ_A = 90°	<0,4 ([a])	0,1
	Θ_B = 30°	2,6 ± 0,1([a])	2,5
4 $(CH_3)_3C-C(O)-N-CH-CO-N(^{13}CH_3)-C^{\alpha}H^{\alpha}_AH^{\alpha}_B-CO-NHCH_3$	Θ_A = 24°	2,8 ± 0,1([b])	2,9
	Θ_B = 142°	5,9 ± 0,1([b])	5,9
	(ΔΘ # 120°)		
5 $(CH_3)_3C-C(O)-N-CH-CO-N(^{13}CH_3)-C^{\alpha}H^{\alpha}(CH_3)-CO-NH-CH_3$	Θ = 136°	5,1 ± 0,1 ([b])	

([a]) solvant : $CDCl_3$, concentration : 0,1 mol/l.
([b]) solvant : $CCl_4/CDCl_3$, 4/1, concentration : 0,1 mol/l.

unissant les sites N—H et C=O extrêmes et donne seule naissance à des signaux ^{13}C suffisamment intenses. Les angles dièdres Θ_A et Θ_B associés au fragment $^{13}C-N-C^{\alpha}H^{\alpha}_AH^{\alpha}_B$ ne sont pas connus, mais on sait qu'ils diffèrent de 120°.

Compte tenu de cette dernière condition et des valeurs rassemblées dans le tableau, c'est l'expression

$$J(\Theta) = 3{,}0_5 \cos 2\Theta - 2{,}5_5 \cos\Theta + 3{,}2,$$

qui conduit à une courbe qui passe au mieux au milieu des points expérimentaux (*fig.* 1).

CONFORMATION DES PEPTIDES N-MÉTHYLÉS 4 ET 5. — Les deux composés 4 et 5 adoptent en solution dans les solvants inertes (CCl_4, $CHCl_3$) une conformation majoritaire repliée par une liaison hydrogène intramoléculaire et contenant une fonction amide centrale de conformation *trans* ([7], [8]).

Les couplages J relatifs au composé 4 (tableau) conduisent aux valeurs Θ_A # 24° et Θ_B # 142° dont la différence est effectivement proche de 120°. Celles-ci correspondent à un angle azimutal φ [3] proche de 84°.

De la même façon, la valeur J = 5,1 Hz relative au composé **5** correspond à un angle Θ # 136°, c'est-à-dire à un angle φ voisin de 76°.

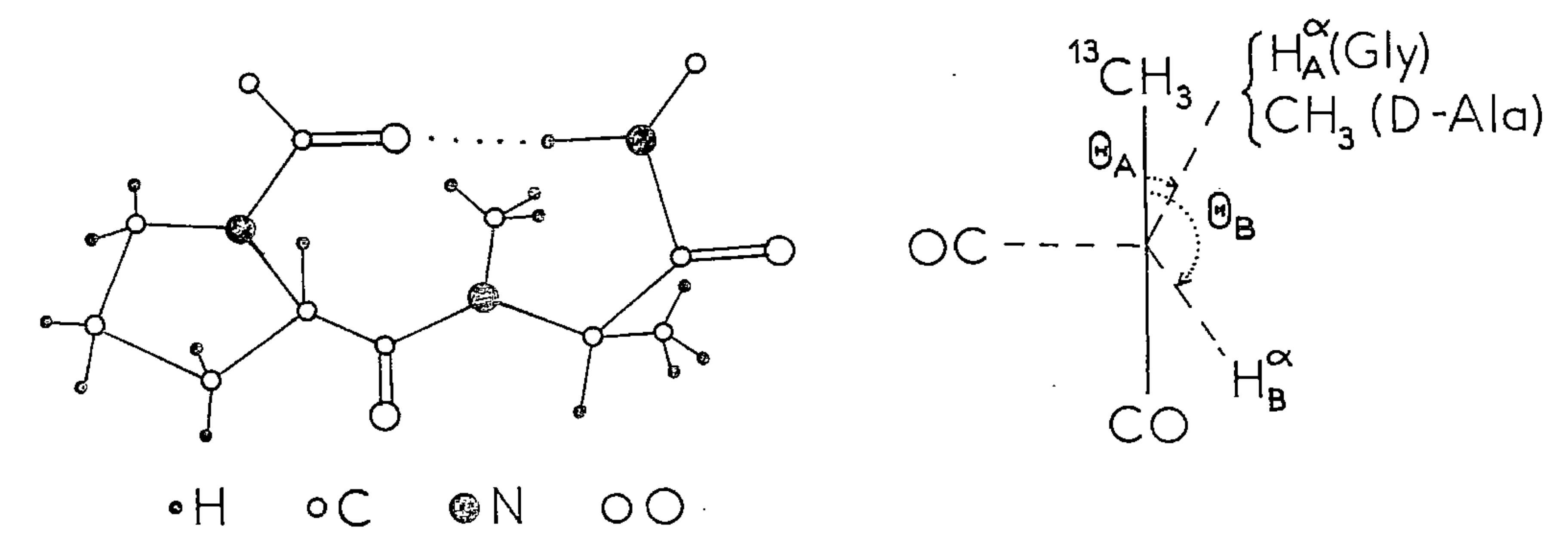


Fig. 2. — Représentation de la forme repliée β II des peptides N-méthylés **4** et **5**. Projection de Newman de la liaison $N-C^\alpha$.

Ces deux valeurs de l'angle φ sont tout à fait caractéristiques du mode de repliement noté β II [7] et représenté sur la figure 2. Elles sont très proches des valeurs φ = 96 et 84° respectivement observées dans les structures cristallines de deux composés homologues non N-méthylés de séquences L-Pro-D-Ala [9] et L-Pro-Gly [10]. Il semble donc que la N-méthylation de ces deux séquences ne modifie pas fondamentalement la nature des conformères privilégiés.

(*) Remise le 17 mars 1980, acceptée le 24 mars 1980.

[1] V. F. Bystrov, *Progress in NMR Spectroscopy*, 10, 1976, p. 41.
[2] Yu. A. Ovchinnikov et V. T. Ivanov, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 2177.
[3] I.U.P.A.C.-I.U.B. Commission on Biochemical Nomenclature, *Biochemistry*, 9, 1970, p. 3471.
[4] M. Barfield et D. M. Grant, *Adv. in Magnetic Resonance*, 1, 1965, p. 149.
[5] R. E. Glick et A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 362.
[6] W. Haar, S. Fermandjian, F. Robert, O. Lefebvre-Soubeyran et S. Savrda, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 2811.
[7] G. Boussard, M. Marraud et A. Aubry, *Biopolymers*, 18, 1979, p. 1297.
[8] B. Vitoux, G. Boussard, M. T. Cung, M. Marraud et A. Aubry, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 417.
[9] A. Aubry, J. Protas, G. Boussard et M. Marraud, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 2399.
[10] A. Aubry, J. Protas, G. Boussard et M. Marraud, *Acta Cryst.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie Physique macromoléculaire,
C.N.R.S., E.R.A. 23, *E.N.S.I.C.*, 1, *rue Grandville*, 54042 *Nancy Cedex*.

CHIMIE ORGANOMINÉRALE. — *Synthèse de composés gem-chlorobromés à partir des carbénoïdes.* Note (*) de **Jean Villieras** et **Monique Rambaud,** présentée par Henri Normant.

Le chlorobromo méthyl lithium et ses homologues sont obtenus par métallation des gem-chlorobromoalkanes correspondants par le diisopropylamidure de lithium dans le THF à −90°. L'acidité de ces hydrocarbures par rapport aux analogues dibromés étant moindre, le temps de contact entre les réactifs doit être prolongé. Les organométalliques ainsi formés présentent une bonne réactivité nucléophile qui en fait des réactifs de choix pour la synthèse de composés gem-chlorobromés fonctionnels ou non avec d'excellents rendements.

Despite their low acidity (in comparison with 1,1 dibromo alkanes) gem chlorobromo-alkanes RCHBrCl can be metalated by lithium diisopropylamide in THF at −90°C. Gem-chlorobromo alkyl lithiums so formed exhibit good nucleophilic properties which make them valuable reagents for the synthesis of gem chlorobromo-compounds with excellent yields.

Dans le cadre de nos recherches sur les préparations et les propriétés des carbénoïdes lithiens mono-halogénés R−CHXLi ([1], [2]) nous avons dû synthétiser des composés gem-chlorobromés R−CHClBr et c'est ainsi que nous avons été amenés à nous intéresser aux organométalliques du type RCClBrLi (où R=H, alkyle, $SiMe_3$).

La préparation des analogues dibromés par métallation de $R-CHBr_2$ au moyen du diisopropylamidure de lithium (LDA) dans le THF à −90° avait été décrite par l'un de nous [3].

Un mode opératoire identique peut être appliqué aux composés chlorobromés géminés, mais il faut noter toutefois que le temps de contact entre les réactifs doit être prolongé sensiblement, l'atome de carbone à métaller possédant un hydrogène moins acide que dans le cas des composés gem-dibromés.

$$R-CHBrCl \xrightarrow[-90^\circ \text{ THF}]{\text{LDA}} R-CBrClLi.$$

La réactivité nucléophile de ces réactifs est illustrée par le tableau.

$$R-CCLBrLi \xrightarrow{E} \text{Produit}$$

R	Réactif E	Produit formé	Rdt %	n_d^{20}	É °C/mmHg
H.......	i-C_3H_7CHO	i-$C_3H_7CH(OH)-CHBrCl$ ([a])	80	–	69/7
H.......	$(CH_2)_5C=0$	$(CH_2)_5C(OH)(CHBrCl)$	90	1,5308	56-8/$_{0,1}$
H.......	$C_6H_5-COOCH_3$	$C_6H_5-CO-CHBrCl$	93	1,5938	93/$_{0,1}$
H.......	$(CH_3)_3SiCl$	$(CH_3)_3SiCHClBr$	71	1,4704	75-80/$_{65}$
H.......	n-C_4H_9-I	n-$C_4H_9CHBrCl$	87	1,4696	88/$_{70}$
$(CH_3)_3Si$.	n-C_4H_9I	$(CH_3)_3SiCBrCl-nC_4H_9$	71	1,4822	93-4/$_{12}$
n-C_4H_9 ..	n-C_4H_9I	n-$C_4H_9CBrCln C_4H_9$	80	1,4740	93/$_7$
n-C_4H_9 ..	$C_6H_5COOCH_3$	n-$C_4H_9CBrClCOC_6H_5$	55	1,5510	102/$_{0,3}$
n-C_4H_9 ..	$(CH_3)_2CH-CHO$.	n-$C_4H_9CBrClCHOH-CH(CH_3)_2$ ([a])	60	–	110-115/$_7$

([a]) Mélange équimoléculaire des deux halohydrines diastéréo-isomères.

Toutes ces réactions conduisent aux dérivés chlorobromés correspondants avec d'excellents rendements d'une bonne reproductibilité. Nous avons effectué certaines d'entre-elles sur des quantités de l'ordre d'une demi-mole. Les réactions d'hydroxyalkylation fournissent un mélange équimoléculaire des deux halohydrines diastéréoisomères.

MODE OPÉRATOIRE. — La réaction est effectuée sous azote. Dans un ballon à quatre tubulures de 250 cm^3 muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une ampoule à addition isobare et d'une entrée de gaz, on prépare 0,07 mole de diisopropylamidure de lithium par action du butyl lithium sur la diisopropylamine dans un mélange 80 cm^3 de THF, 20 cm^3 d'éther et 40 cm^3 de pentane à −40°. On refroidit ensuite à −90° et additionne 0,1 mole de chlorobromométhane dilué dans 10 cm^3 d'éther. On laisse agiter pendant 1,5 h, la température ne s'élevant pas au-dessus de −88°. On refroidit ensuite la solution contenant un précipité jaunâtre à −100° et additionne lentement 0,05 mole de réactif électrophile E. On laisse sous agitation pendant 1,5 h en laissant la température atteindre lentement −55°. On hydrolyse ensuite par une solution d'acide sulfurique 2N (100 cm^3), extrait deux fois avec 100 cm^3 d'hexane, lave deux fois les phases organiques regroupées par une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et les sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation des solvants, la phase organique est distillée (*voir* tableau).

Les structures des composés obtenus ont été établies par RMN du ^1H et du ^{13}C, respectivement sur des appareils « Perkin Elmer R 24 B » et « Varian XL 100 ». Leur pureté a été éprouvée par chromotographie en phase gazeuse sur colonne de verre de 3 m remplie de « chromosorb W.A.W. » 80-100 mesh imprégné de 10 % de silicone « SE 30 ».

(*) Remise le 24 mars 1980.

[1] J. VILLIERAS et M. RAMBAUD, *Synthesis* (sous presse).

[2] J. VILLIERAS, M. RAMBAUD, B. KIRSCHLEGER et R. TARHOUNI, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).

[3] J. VILLIERAS, C. BACQUET, D. MASURE et J. F. NORMANT, *J. Organometal. Chem.*, 50, C7, 1973; J. VILLIERAS, C. BACQUET et J. F. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1797.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences de Nantes, 2, *rue de la Houssinière*, 44072 *Nantes Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Influence de la présence de platine interfoliaire sur la réduction du Fe^{3+} du réseau et du Ni^{2+} interfoliaire dans une vermiculite de Prayssac.* Note (*) de **Mahendra Patel, Maggy Kermarec, Paul Rabette** et **Denise Delafosse,** présentée par Jean Wyart.

La présence du platine métallique en position interfoliaire dans une vermiculite de Prayssac active plus la réduction du Fe^{3+} situé dans le réseau en position octaédrique que celle du Ni^{2+} localisé entre les feuillets. Ceci peut être relié à la valeur des potentiels redox standards des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Ni^{2+}/Ni^{0} et permettrait d'assimiler, dans ce cas, la vermiculite à un électrolyte solide.

Platinum located in interlayer position in a Prayssac vermiculite, increases the reduction of Fe^{3+} located in octahedral sites more than the reduction of Ni^{2+} located in interlayer position; this can be related to the value of redox potential of couples Fe^{3+}/Fe^{2+} and Ni^{2+}/Ni^{0}. It is possible to compare the behaviour of vermiculite to a solid electrolyte.

Le platine métal a généralement un effet promoteur pour la réduction des oxydes tels que NiO, WO_3, etc. [1]. Cet effet est attribué à l'action dissociante du platine vis-à-vis de l'hydrogène, les atomes d'hydrogène migrant ensuite rapidement vers l'oxyde à réduire. Cet effet connu sous le nom de « spill over » intervient également lorsque l'oxyde est dispersé sur un support inerte [2] et de même il favorise la réduction de cations en position échangeable dans une matrice zéolitique [3]. Les mécanismes de réduction du Fe^{3+} situé dans le réseau et du Ni^{2+} interfoliaire dans une vermiculite naturelle ont déjà été étudiés ([4], [5]). Nous avons montré en particulier que, dans les conditions de stabilité du réseau cristallin, la réduction complète des Ni^{2+} introduits dans la couche interfoliaire est inhibée par la présence de molécules d'eau retenues dans le solide. Parallèlement, une partie du Fe^{3+} des couches octaédriques du réseau est réduite en Fe^{2+} sans modification profonde de la structure. Un équilibre redox intervient pour limiter la réduction du Fe^{3+} dans les conditions de température et de pression choisies. Il était intéressant d'envisager l'interaction d'un métal tel que Pt^0 sur les deux réductions régies d'ailleurs par un mécanisme diffusionnel analogue.

Nous reportons ici les résultats obtenus pour les systèmes complexes H_2, Fe^{3+}, Pt^0 et H_2, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Pt^0 dans la vermiculite de Prayssac. Rappelons que, dans ces systèmes, les Fe^{3+} sont situés dans la couche octaédrique alors que Ni^{2+} et Pt^0 sont en position interfoliaire.

Les deux séries d'échantillons utilisés pour cette étude : vermiculite échangée au platine (VMgPt) et vermiculite échangée au nickel et au platine (VNiPt) sont préparées en concentration telle que le rapport $Pt^{2+}/(Mg^{2+}+Pt^{2+})$ ou $Pt^{2+}/(Ni^{2+}+Pt^{2+})=0{,}013$.

La transformation du Pt^{2+} en Pt^0 est effectuée directement à la température de réduction du Fe^{3+} et du Ni^{2+}, la quantité d'hydrogène nécessaire pour la réduction de Pt^{2+} en Pt^0 étant négligeable devant la quantité totale d'hydrogène consommée.

TABLEAU

Comparaison de l'effet d'activation du platine sur la réduction $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ et $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ dans la vermiculite de Prayssac naturelle et échangée au nickel.

Température de réduction (°C)	Taux de réduction (%)				Temps de réduction (h)
	VMg $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	VMgPt⁰ $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	VNi $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$	VNiPt⁰ $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$	
230	0,83	9,2	–	–	1
270	3,3	18,2	4	11	1
300	4	21,5	8,7	20,5	1

Sur la figure 1 sont représentées les courbes de consommation d'hydrogène en fonction du temps pour la vermiculite magnésienne en présence ou non de Pt^0, exprimant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+}. Les courbes relatives à l'échantillon ($VMgPt^0$) sont affines entre elles et l'énergie d'activation expérimentale est voisine de 20 kcal.mole^{-1}. Les transformées

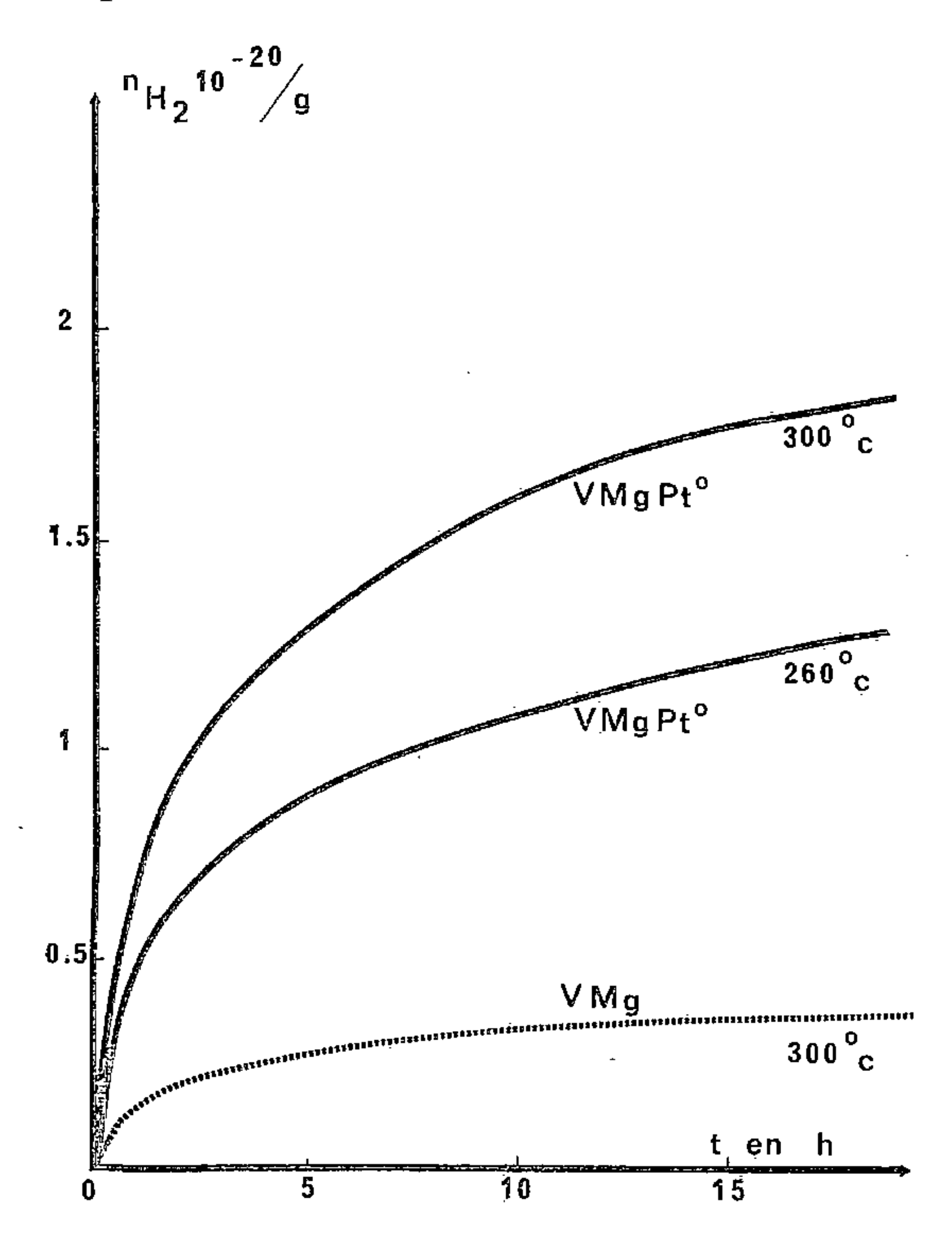


Fig. 1. — Cinétique de réduction du $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ dans la vermiculite de Prayssac en présence et en l'absence de platine (consommation d'hydrogène en fonction du temps).

$n_{H_2}^2 = kt$ sont linéaires. La réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} est régie par un mécanisme diffusionnel en présence ou non de platine. Néanmoins, le taux de réduction, toutes conditions étant égales, est considérablement accru comme l'indiquent le tableau et la figure 1.

L'équilibre d'oxydo-réduction limitant la vitesse de réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} [5] a été suivi par résonance paramagnétique électronique en effectuant des cycles réduction-désorption sur ces échantillons. La réduction conduit à la diminution de l'intensité du signal du Fe^{3+} tandis qu'elle se trouve partiellement restaurée au cours de la désorption qui suit, par un processus d'oxydation lié à la présence d'une tension de vapeur d'eau non négligeable dans le solide. Les échantillons (VNiPt) et (VMgPt) contiennent la même concentration en Pt^0 et en Fe^{3+}. Il nous a donc été possible d'atteindre par différence la consommation d'hydrogène correspondant à la réduction du Ni^{2+} en Ni^0. Les courbes exprimant cette consommation sont représentées sur la figure 2. En pointillé, nous avons tracé la courbe relative à la réduction, dans les mêmes conditions, du Ni^{2+} dans une vermiculite ne contenant pas de Pt^0. On constate une augmentation de la consommation d'hydrogène par rapport à l'échantillon ne contenant pas de Pt^0 (*cf.* aussi tableau). Au-delà de 250°C, l'accroissement de la vitesse de réduction est suivi d'un ralentissement brutal. Les courbes $n_{H_2}^2 = kt$ ne sont plus affines entre elles au-delà de $n_{H_2} = 10^{-20}$ molécule/g. Au début de la réduction ($n_{H_2} < 10^{-20}$ molécule/g), l'énergie d'activation mesurée à partir des courbes

expérimentales est voisine de celle obtenue pour la vermiculite Ni Prayssac. La présence de Pt active à la fois la réduction du Fe^{3+} et celle du Ni^{2+} mais cet effet est plus important sur le couple $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ que sur le couple $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{0}$. Le blocage de la réduction du Ni^{2+} en présence de platine est lié à la formation rapide et importante des molécules d'eau du fait de

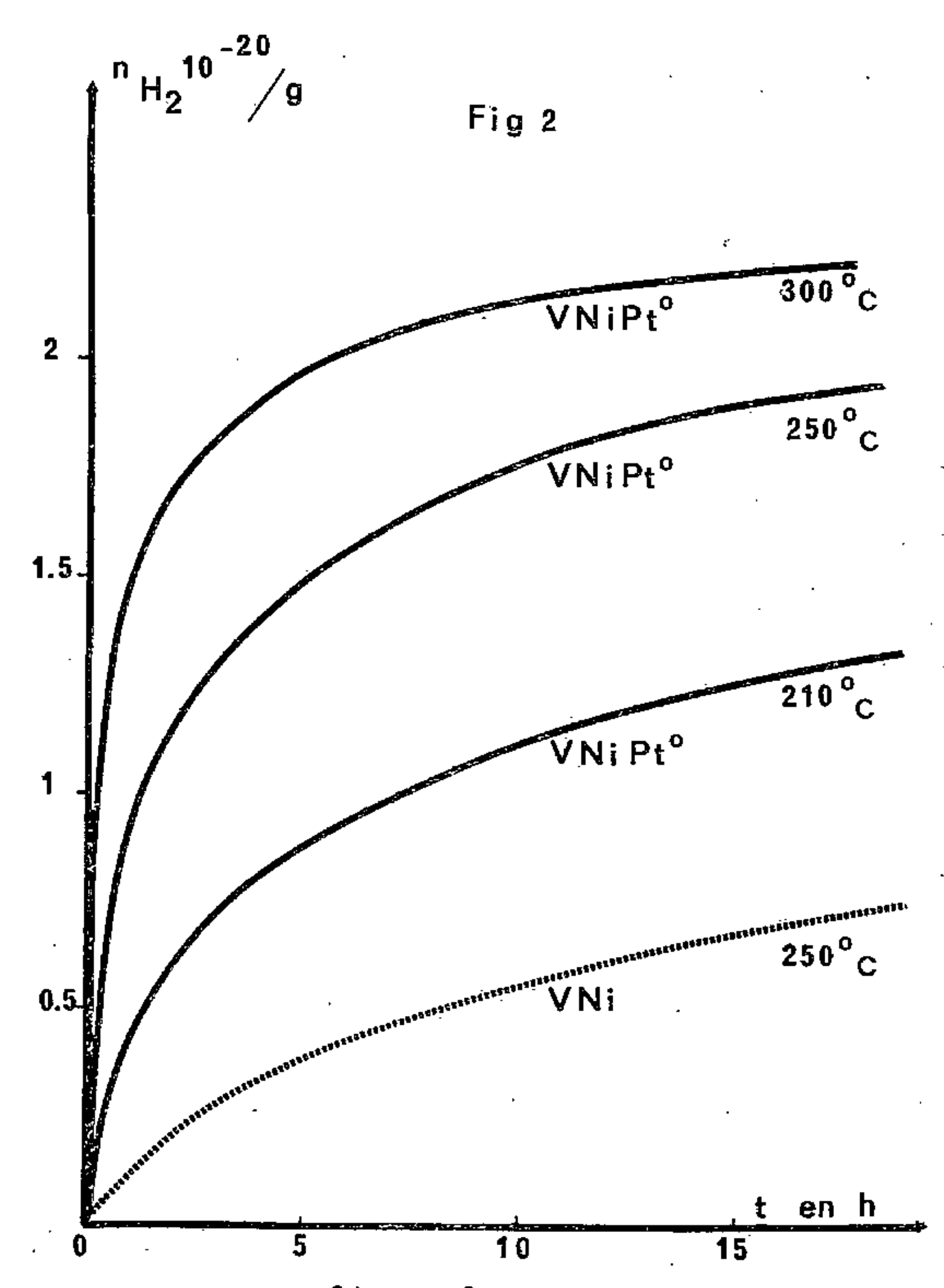


Fig. 2. — Cinétique de réduction du $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{0}$ de la vermiculite de Prayssac échangée au Nickel en présence et en l'absence de platine.

l'augmentation de la vitesse initiale. Le blocage est d'autant plus rapide que la température est élevée. Cet effet a été mis en évidence par l'intermédiaire des cycles réduction-désorption. Ce phénomène rend compte de la non-affinité des courbes expérimentales. La présence d'eau à l'intérieur de ces matériaux est favorable à l'oxydation. Les espèces H^{+}, H_2, Fe^{3+}, Ni^{2+}, H_2O présentes conjointement dans le solide, constituent un système de piles. Puisque le potentiel redox par rapport à l'électrode à hydrogène du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} (+0,77 V) est bien supérieur à celui du couple Ni^{2+}/Ni^{0} (−0,23 V), on peut comprendre que l'effet d'activation du Pt^{0} sur la réduction du Fe^{3+} sera plus important que celui relatif au passage de Ni^{2+} en Ni^{0}, en dépit de la position privilégiée des Ni^{2+} proches des Pt^{0} à l'intérieur des couches interfoliaires.

(*) Remise le 3 mars 1980; acceptée le 21 avril 1980.

[1] R. B. Lévy et M. Boudart, *J. Catalysis*, 32, 1974, p. 304-313.
[2] D. Bianchi, G. E. E. Gards, G. M. Pajonk et S. J. Teichner, *J. Catalysis*, 38, 1975, p. 135-145.
[3] M. F. Guilleux, M. Kermarec et D. Delafosse, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1977, p. 102-103.
[4] M. Patel, M. Kermarec, P. Rabette et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 137.
[5] M. Patel, M. Kermarec, P. Rabette, D. Delafosse et H. Pezerat, *Clay Minerals* (sous presse).

E.R. 133, « *Réactivité de Surface et Structure* », *Laboratoire de Chimie des Solides, Université Pierre-et-Marie-Curie*, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CATALYSE. — *Contribution à l'étude par spectroscopie photoélectronique de l'oxyde de nickel supporté sur des alumines modifiées par le lithium et le potassium.* Note (*) de **Marwan Houalla** et **Bernard Delmon,** présentée par Paul Laffitte.

L'influence de la teneur en Li et K d'une alumine γ sur les propriétés de l'oxyde NiO déposé sur la dite alumine a été étudiée par spectroscopie photoélectronique. Les résultats indiquent que le potassium semble favoriser la dispersion des espèces Ni^{2+} et modifier sa répartition. Le lithium, par contre, a peu d'effets sur la phase déposée, probablement à cause de son interaction plus profonde avec l'alumine.

XPS studies have been carried out on nickel oxide (10 wt % NiO) supported on two series of lithium Li and potassium K modified aluminas with various alkali contents. It has been found that K promotes the dispersion of nickel phase and brings about its segregation to the outer parts of the catalyst particle. Under the same conditions Li has little or no effect on the dispersion of the supported oxides probably because of its higher interaction with the alumina support.

Dans le cadre d'une étude systématique de l'influence des modificateurs sur la dispersion de la phase active et sur l'interaction de celle-ci avec le support, nous avons rapporté, dans des travaux récents, les résultats concernant l'influence de la teneur en sodium dans une série d'alumines modifiées, sur l'état de l'oxyde de nickel supporté ([1], [2], [3]). Il a été montré, notamment, que le sodium agit simultanément sur la dispersion (rapport de la surface au volume de l'espèce déposée) et la répartition (quantités relatives des espèces présentes dans les pores à l'intérieur de la particule et de celles déposées sur les couches extérieures ou sur les embouchures des pores).

Les résultats antérieurs indiquent que, tant qu'il est présent sous forme monodispersée sur la surface de l'alumine, le sodium agit peu ou entraîne une légère diminution de la dispersion de l'oxyde. Ce n'est qu'au-delà d'un certain seuil de concentration, lorsque des espèces libres (probablement non échangées avec les protons des OH de surface) de Na, mal dispersées, se forment sur le support, qu'une influence importante de ce dernier peut se manifester : à partir de ce seuil, il favorise la dispersion de l'oxyde NiO et provoque une ségrégation de la phase supportée vers les embouchures des pores ou les couches externes de la particule. Ces deux phénomènes se traduisent, dans l'étude par spectroscopie électronique XPS, par une augmentation du rapport d'intensité des raies relatives au nickel et à l'alumine $I_{Ni_{2p}}/I_{Al_{2s}}$.

Il était logique d'étendre l'étude aux autres éléments du groupe des alcalins, en particulier au lithium et au potassium, fréquemment utilisés pour modifier la réactivité des alumines de transition et pour ajuster leurs propriétés en tant que support de catalyseurs.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'influence de ces alcalins sur l'état (nature, dispersion, répartition) de la phase NiO supportée. Nous rapportons, dans la présente Note, les résultats préliminaires de l'étude par XPS de l'influence de Li^+ et K^+ sur l'état de dispersion de l'oxyde NiO supporté.

Les deux séries d'oxydes de nickel supportés sur les alumines modifiées ont été préparées par double imprégnation à sec (c'est-à-dire par une quantité de solution correspondant au volume poreux) d'une alumine γ (« Houdry » 0415, volume poreux : 0,45 cm^3/g, surface : 140 m^2/g). L'alumine était d'abord imprégnée par une solution de nitrate de lithium ou de potassium contenant des quantités requises du métal alcalin, puis séchée à 110°C pendant 2 h et calcinée à 600°C pendant 12 h. On effectuait ensuite une imprégnation avec une solution de nitrate de nickel suivie par un séchage à 110°C pendant 2 h et une calcination à 500°C pendant 6 h. Chaque échantillon est désigné par un symbole $NiAlM_x$, où M désigne le

métal alcalin (Li, Na, K), et x exprime le nombre d'atomes (arrondi à l'entier) du métal alcalin pour cent atomes d'aluminium. Le pourcentage atomique x de ces solides ainsi que la teneur exprimée en pourcent M_2O en poids sont donnés dans les tableaux I et II. La teneur en oxyde NiO a été maintenue constante dans tous ces échantillons et égale à 10 % en poids de NiO calculés par rapport au solide final.

TABLEAU I

Pourcentage atomique 10^2 Li/Al et teneur en Li_2O des solides $NiAlLi_x$

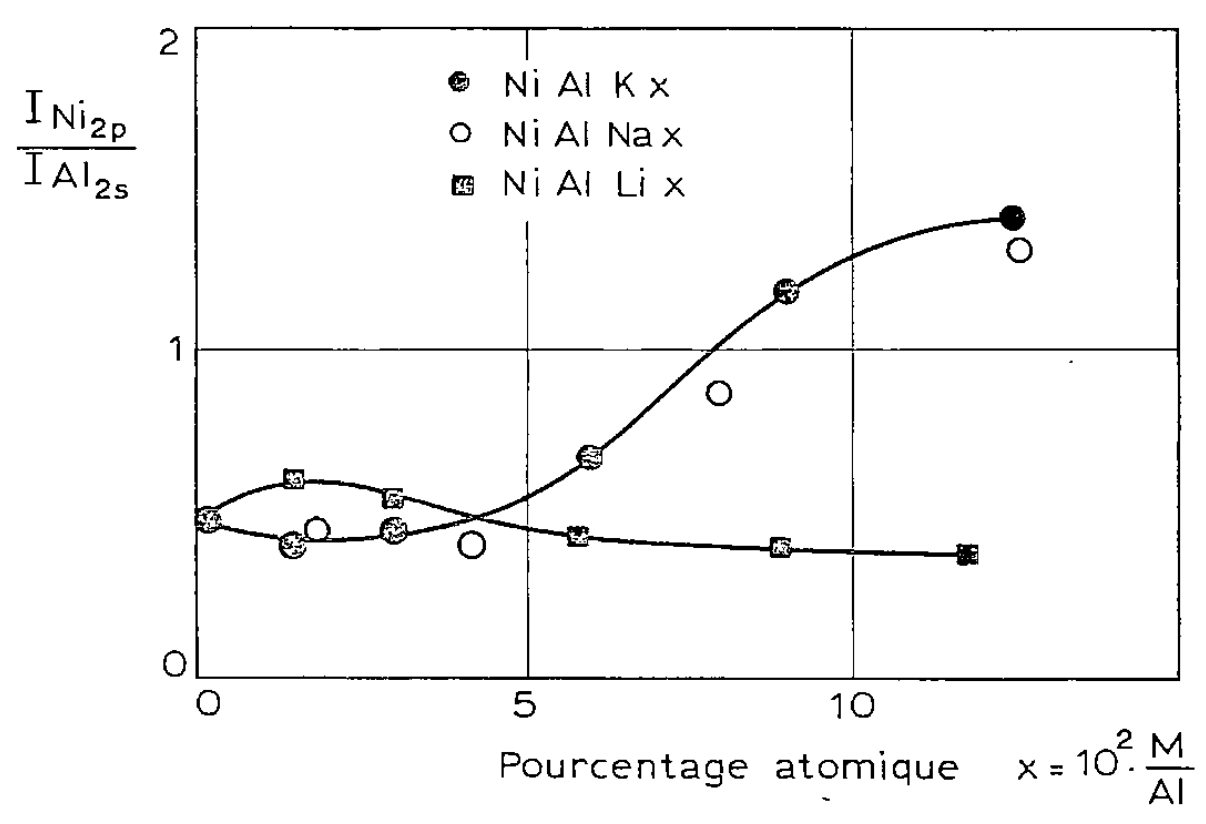
$NiAlLi_x$	$NiAlLi_{1,5}$	$NiAlLi_3$	$NiAlLi_6$	$NiAlLi_9$	$NiAlLi_{12}$
10^2 Li/Al	1,5	3	5,8	8,8	11,8
Pour cent Li_2O en poids	0,43	0,86	1,71	2,54	3,36

TABLEAU II

Pourcentage atomique 10^2 K/Al et teneur en K_2O des solides $NiAlK_x$

$NiAlK_x$	$NiAlK_{1,5}$	$NiAlK_3$	$NiAlK_6$	$NiAlK_9$	$NiAlK_{13}$
10^2 K/Al	1,5	3	6	9	12,6
Pour cent K_2O en poids	1,38	2,72	5,3	7,74	10,44

Les spectres XPS sont obtenus à l'aide d'un appareil « ESCA 2 Vacuum Generators » muni d'une anticathode en aluminium. Les conditions opératoires ainsi que les bases de calcul des intensités sont décrites dans une publication antérieure [3]. Rappelons que le rapport des intensités de deux pics correspondant à des éléments appartenant respectivement



Variation du rapport d'intensité $I_{Ni_{2p}}/I_{Al_{2s}}$ en fonction de la teneur en alcalin de l'alumine.

à la phase supportée (NiO) et au support (Al_2O_3) dépend, entre autres paramètres, de la dispersion de la phase active, de sa distribution entre l'intérieur et l'extérieur de la particule poreuse et de la profondeur à laquelle il diffuse sous la surface.

La figure montre les variations du rapport des intensités $I_{Ni_{2p}}/I_{Al_{2s}}$ en fonction de la teneur en alcalin de l'alumine. Les points relatifs à l'alumine modifiée avec le sodium, tirés de la référence [2], ont été inclus à titre de comparaison. De l'examen des courbes, il ressort

clairement que le comportement du Li^+ est différent de celui du K^+, lui-même étant étroitement lié à celui du Na^+. En effet, alors que le rapport d'intensité $I_{Ni_{2p}}/I_{Al_{2s}}$ des solides des deux séries $NiAlNa_x$ et $NiAlK_x$ augmente considérablement avec la teneur en alcalin de l'alumine de départ, il diminue légèrement dans le même domaine de concentration avec l'enrichissement du support en lithium.

La spectroscopie photoélectronique montre ainsi très nettement les similitudes (Na et K) et différences (Na ou K d'une part, Li d'autre part) de comportement des modificateurs. Mais une compréhension plus complète nécessite l'utilisation conjointe d'autres techniques (XPS, microscopie analytique, ultraviolet, réduction programmée, etc.).

Nous pouvons toutefois, sur la base des premiers résultats rapportés ici proposer une première interprétation; celle-ci pourrait résider dans l'hypothèse déjà mentionnée dans l'introduction, à savoir que l'influence de l'alcalin se manifeste à partir du stade où il se trouve sous forme d'espèces libres (non liées aux sites d'acidité de Brönsted) sur le support. Ceci aurait lieu pour des teneurs comparables dans le cas du sodium et du potassium. L'ajoût de ce dernier à l'alumine de départ provoquerait, comme dans le cas du sodium, une augmentation de la dispersion de l'oxyde NiO et un enrichissement en nickel des couches externes de la particule. L'absence observée d'effets similaires pour des concentrations analogues dans le cas du lithium serait attribuable à une plus grande tendance du lithium à diffuser à l'intérieur du réseau de l'alumine et à sa capacité supérieure à s'échanger avec les protons des groupements OH de la surface [4].

Le mécanisme proposé ici est évidemment susceptible d'être corrigé et précisé en fonction des résultats qui seront fournis par d'autres techniques. Il est possible, en particulier, qu'il faille également évoquer une éventuelle action du modificateur sur la distribution des sites octaédriques et tétraédriques de l'alumine [5].

(*) Remise le 18 février 1980, acceptée après révision le 14 avril 1980.

[1] M. HOUALLA et B. DELMON, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 77.

[2] M. HOUALLA, F. DELANNAY et B. DELMON, *J. Phys. Chem.* (à paraître).

[3] F. DELANNAY, M. HOUALLA, D. PIROTTE et B. DELMON, *Surface and Interface Analysis*, 1, 1979, p. 172.

[4] R. HOMBEK, J. KIJENSKI et S. MALINOWSKI, dans B. DELMON P. GRANGE, P. A. JACOBS et G. PONCELET, éd., *Proceedings of the Second International Symposium on « Preparation of Catalysts »*, Louvain-la-Neuve, 1978, p. 595.

[5] A. CIMINO, M. LO JACONO et M. SCHIAVELLO, *J. Phys. Chem.*, 79, 1975, p. 243.

Groupe de Physico-Chimie minérale et de Catalyse,
Université catholique de Louvain, place Croix-du-Sud, 1,
1348 *Louvain-la-Neuve, Belgique.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Synthèse d'oxolannes substitués à partir des tosylates de γ-hydroxycétones.* Note (*) de **Maurice Chastrette** et **Georges P. Axiotis**, présentée par Henri Normant.

Par action de réactifs organométalliques sur les tosylates primaires ou secondaires de γ-hydroxycétones, nous avons obtenu des oxolannes diversement substitués et notamment quelques produits bicycliques oxygénés intéressants. La cyclisation a lieu en une seule étape à température ambiante et avec de bons rendements, mais elle n'est pas stéréosélective.

The reaction of organometallic reagents with the primary or secondary tosylates of γ-hydroxyketones leads to variously substituted tetrahydrofurans and particularly to some interesting oxygenated bicyclic systems. Cyclization is not stereoselective but occurs easily at room temperature and in good yields.

Dans le cadre de recherches sur la synthèse de composés polycycliques oxygénés, nous décrivons dans la présente Note une méthode de synthèse d'oxolannes substitués par action de réactifs organomagnésiens ou organolithiens sur des γ-tosyloxycétones.

La synthèse de tels hétérocycles a fait l'objet de nombreux travaux dont la plupart concernent la cyclisation en milieu acide d'alcools portant en γ une fonction époxy ([1] à [4]) ou éthylénique [5]. Ces réactions peuvent conduire à des cycles à cinq ou six chaînons, avec une nette préférence pour le plus petit cycle, en relation avec la structure de l'alcool. La réaction est rarement stéréospécifique et la stéréochimie dépend beaucoup des conditions de cyclisation.

Il nous a paru intéressant d'explorer les cyclisations en milieu basique beaucoup moins utilisées. Mis à part quelques exemples de cyclisation de dérivés de diols-1.4 ([6], [7]) ou d'alcoxyétains β-époxydés [8], les cyclisations connues en milieu basique sont celles d'alcoolates halogénés.

La cyclisation d'alcoolates alcalins a été décrite par Normant et Cuvigny [9]. Elle se fait dans le HMPT avec de bons rendements mais elle est quelquefois limitée par des réactions parasites d'élimination.

Les alcoolates magnésiens γ-bromés conduisent avec de bons rendements aux cycles oxolanniques mais les conditions de réaction sont assez sévères (reflux prolongé dans le HMPT) [10]. Ces alcoolates peuvent être obtenus *in situ* par action du réactif organomagnésien sur la cétone bromée.

L'utilisation du groupe tosyloxy qui est un excellent groupe partant nous a permis de réaliser les réactions de cyclisation dans de meilleures conditions. Il est en effet possible de réaliser en une seule opération la formation et la cyclisation de l'alcoolate métallique par action d'un réactif organométallique sur une cétone tosylée à température ambiante dans l'éther ou le THF. Le tableau représente les réactions que nous avons effectuées sur les tosylates de l'hydroxy-5 pentanone-2 et de l'hydroxy-5 hexanone-2 [11].

Dans tous les cas le seul produit obtenu est l'oxolanne disubstitué ou trisubstitué. Il se forme par substitution intramoléculaire du groupe tosyloxy par l'alcoolate intermédiairement formé que nous n'avons pas isolé (schéma).

$$TosO-CH(R)-(CH_2)_2-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{R_1M} \left[TosO-CH(R)-(CH_2)_2-C(R_1)(OM)-CH_3 \right] \xrightarrow[H_2O]{-TosOM} \text{2-}CH_3\text{-2-}R_1\text{-5-}R\text{-oxolanne}$$

(Tos- = $CH_3-C_6H_4-SO_2-$; R = H, CH_3- ; M = MgBr, Li)

Schéma

Dans des conditions particulièrement douces, la cyclisation est totale non seulement avec les alcoolates lithiens, mais aussi avec les alcoolates magnésiens réputés pourtant peu nucléophiles [10].

TABLEAU

Action de réactifs organometalliques R_1M sur des cétones $TosO-CH(R)-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ ([a]).

R_1M	Rendements[b)] en : (R = H)	(R = CH_3[c)])	Conditions de réactions[d)]
nC_4H_9MgBr	82	79	− 15°C, éther
C_6H_5MgBr	81	79	− 15°C, éther
2-furyl-Li[e)]	80	75	− 35°C, éther
Li–furyl–COOLi[f)]	80[g)]	75[g)]	− 78°C, THF

([a]) Obtenues selon [12 [a]] pour R = H et [12 [b]] pour R = CH_3. ([b]) Les rendements concernent des produits purs isolés. Les spectres infrarouges, RMN et de masse ainsi que les résultats de microanalyse sont en accord avec les structures proposées. ([c]) Les deux isomères *cis* et *trans* sont observés dans des rapports très sensiblement égaux. ([d]) Dans un ballon contenant la cétone (10 mmole) en solution dans 15 cm^3 d'éther ou de THF refroidie à la température indiquée, on ajoute goutte à goutte la solution de réactif organométallique (11 mmole). Le milieu réactionnel est chauffé à température ambiante, agité pendant 3-4 h puis hydrolysé avec une solution saturée de chlorure d'ammonium et extrait à l'éther. ([e]) Obtenu selon [13]. ([f]) Obtenu selon [14]. ([g]) Caractérisés sous forme d'esters éthyliques préparés selon [15].

Les rendements en produits cycliques ne sont que très peu affectés par l'augmentation de l'encombrement du tosylate. Ainsi les tosylates secondaires permettent l'obtention d'oxolannes 2.2.5-trisubstitués. Lorsque R_1 n'est pas un groupement méthyle nous avons obtenu les formes *cis* et *trans* dans des proportions très sensiblement égales. Ceci met en évidence le manque de stéréo-sélectivité de la cyclisation dans le cas des modèles utilisés, même avec des groupements R_1 relativement volumineux.

L'emploi d'organolithiens dérivés du furanne nous a permis de généraliser la méthode et d'obtenir des composés bicycliques oxygénés. Ces composés qui présentent un intérêt pour la synthèse de produits naturels sont difficiles à synthétiser par d'autres méthodes en une seule étape.

Notons enfin que nous n'avons pas observé de réactions secondaires comme par exemple la substitution directe du groupe tosyloxy par le réactif organométallique ou la cyclisation de la cétone après énolisation.

(*) Remise le 14 avril 1980.

[1] M. Mousseron M. Mousseron-Canet et C. Levallois, *Comptes rendus*, (*a*) 251, 1960, p. 14, (*b*) 253, 1961, p. 1386.

[2] D. Felix, A. Melera, J. Seibl et E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, 166, 1963, p. 1513.

[3] T. Kametani, H. Nemoto et K. Fukumoto, *Bioorg. Chem.*, 7, 1978, p. 215.

[4] (*a*) J. Nakata, G. Schmid, B. Vranesic, M. Okigawa, T. Smith-Palmer et Y. Kishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 2933; (*b*) T. Fukuyama, B. Vranesic, D. P. Negri et Y. Kisht, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 2741; (*c*) G. Schmid, T. Fukuyama, K. Akasaka et Y. Kishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 259; (*d*) T. Fukuyama, C. L. G. Wang et Y. Kishi, *ibid.*, 101, 1979, p. 260; (*e*) T. Fukuyama, K. Akasaka, D. S. Karanewsky, C. L. G. Wang, G. Schmid et Y. Kishi, *ibid.*, 101, 1979, p. 262.

[5] (*a*) V. Speziale, J. Roussel et A. Lattes, *J. Heterocyclic Chem.*, 11, 1974, p. 771; (*b*) V. Speziale, *Thèse d'État*, 1978, n° 846, Toulouse.

[6] D. Reynolds et W. O. Kenyon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1593.

[7] Y. Leroux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 359.

[8] J. P. Bats, J. Moulines et J. C. Pommier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2249.

[9] H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1866.

[10] J. C. Combret, M. Larcheveque et Y. Leroux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3501.

[11] R. M. Adams et C. A. Vanderwerf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4368.

[12] (*a*) I. I. Granderg et T. I. Zuyanova, *Khim. Geterotdikl. Soedn.*, 5, 1968, p. 875; *Chem. Abstr.*, 70, 1969, p. 96527 w; (*b*) R. Stuart Tipson, *J. Org. Chem.*, 9, 1944, p. 235.

[13] V. Ramanathan et R. Levine, *ibid.*, 27, 1962, p. 1216.

[14] D. W. Knight, *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 469.

[15] A. I. Vogel, *Pratical Organic Chemistry*, Longmans Green and Co., Londres, 3e éd., p. 381.

Laboratoire de Chimie organique physique, E.R.A. 689,
Université Claude-Bernard, Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69622 *Villeurbanne.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Chaleur spécifique de l'alliage Ag-Ge de composition eutectique.* Note (*) de **Jacques Rogez, Jean Le Coze** et **Clément Lemaignan,** présentée par Jacques Bénard.

La chaleur spécifique d'un alliage argent-germanium de composition eutectique a été mesurée dans le domaine de température 800-1 200 K. La mesure de l'enthalpie de transformation invariante s'effectuant à 924 K est $120 \pm 10\, J.g^{-1}$. Une variation importante de la chaleur spécifique dans l'état liquide a été observée entre 924 et 1 000 K.

The heat capacity of the Ag-Ge alloy of eutectic composition has been measured over the temperature range 800-1,200 *K. The enthalpy of the independant temperature transformation which occurs at* 924 *K is equal to* $120 \pm 10\, J.g^{-1}$. *An important variation of heat capacity has been observed in the liquid state between* 924 *and* 1,000 *K.*

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — L'alliage de composition eutectique est préparé à partir d'argent [1] et de germanium [2] purs. Après homogénéisation en phase liquide et solidification unidirectionnelle (2,5 $mm.mn^{-1}$), le mélange est refondu dans le creuset de graphite utilisé pour la mesure calorimétrique [3].

La vitesse de chauffage est de l'ordre de 1 $K.mn^{-1}$ correspondant à une puissance dans le filament chauffant d'environ 2 W. Le très faible gradient thermique résultant permet de maintenir l'échantillon dans un état très proche de l'état d'équilibre à toute température.

L'évolution de la chaleur spécifique avec la température est déterminée par 72 points de mesure. La transformation eutectique a été observée deux fois au chauffage et deux fois au refroidissement.

MESURES DE CHALEUR SPÉCIFIQUE. — La correction de masse parasite est constituée par la somme des capacités calorifiques des éléments étrangers à l'échantillon mais contenus dans la cellule adiabatique et, par conséquent, participant à la mesure brute : principalement, le creuset de graphite (représentant 80 % de la correction) et les pièces d'isolement en alumine.

Cette correction de masse parasite est retranchée aux mesures brutes pour obtenir les mesures de chaleur spécifique de l'échantillon représentées sur la figure 2. La mesure de chaleur spécifique de l'échantillon représente environ 55 % de la mesure brute. Le tableau A regroupe les valeurs après lissage des mesures.

Les températures sont repérées par rapport à la température de la transformation invariante (924 K) [5].

La dispersion des mesures (± 3 % de la valeur mesurée) est liée principalement à la finesse du contrôle des fuites thermiques à travers la paroi de la cellule de mesure et à la méthode graphique de dépouillement [4].

L'incertitude sur la mesure des chaleurs spécifiques est de $\pm 3{,}5$ % de la valeur mesurée. Elle est due principalement à l'erreur introduite dans le calcul de la correction de masse parasite. Les valeurs de chaleur spécifique utilisées ainsi que leur précision ont été extraites de données récentes ([5], [6]).

On constate que la chaleur spécifique de l'alliage de composition eutectique présente une importante variation avec la température dans le domaine proche de la température de transformation invariante. Une décroissance marquée apparaît dans le domaine liquide entre 929 et 1 000 K. Cette anomalie est sans doute en relation avec les particularités de la structure décrites récemment [7]. Au-delà de 1 000 K, la chaleur spécifique du liquide est constante.

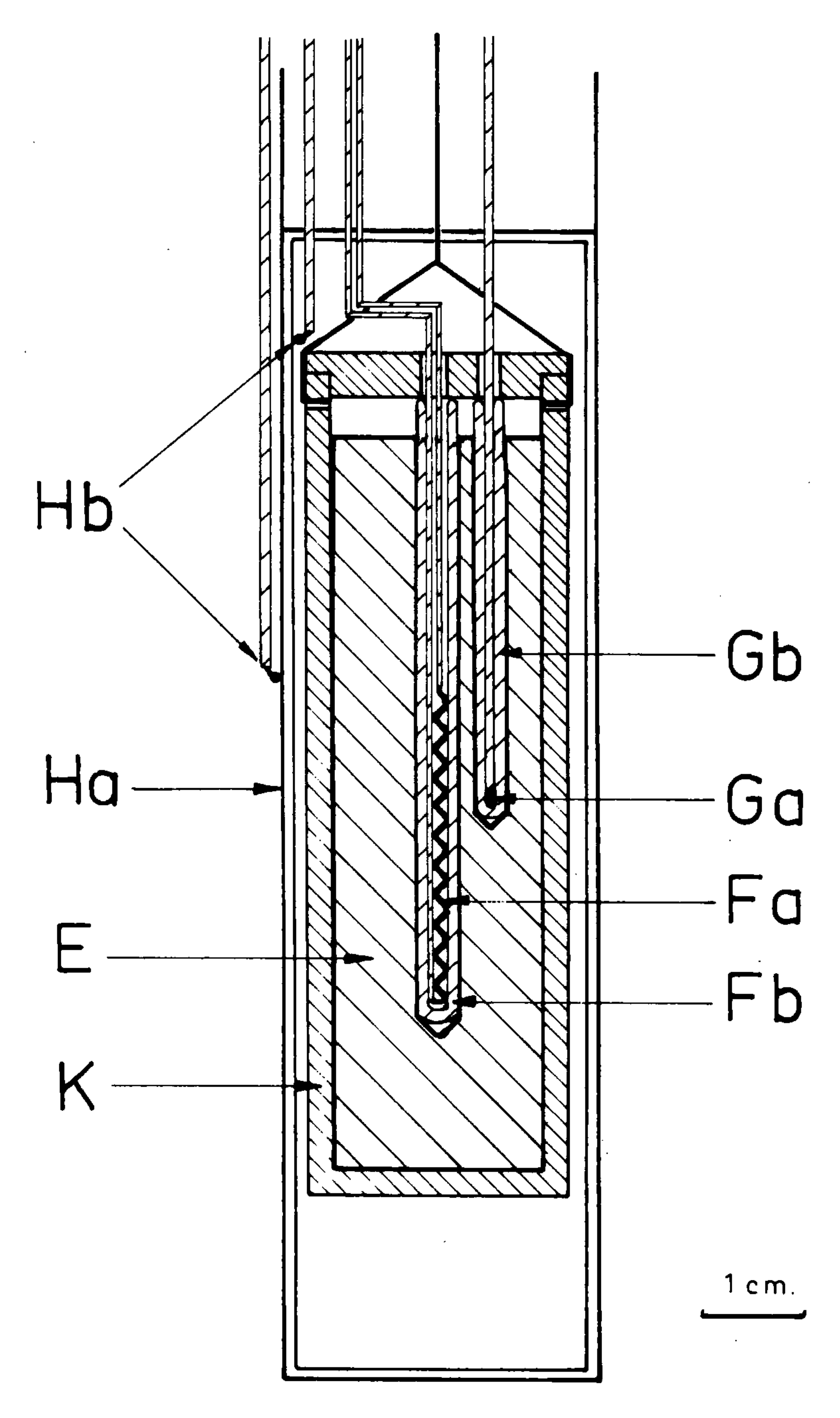


Fig. 1. — Fa, filament chauffant placé au cœur de l'échantillon et alimenté à puissance constante. L'isolation est réalisée par une gaine en alumine Fb; Ga, couple thermoélectrique de mesure (Pt/Pt-Rh 10 %) isolé par une gaine bifilaire en alumine Gb. La température de l'échantillon est enregistrée en continu; Ha, paroi de la cellule de mesure en tôles de molybdène (géométrie cylindrique). Le couple thermoélectrique différentiel Hb constitue le capteur de la chaîne de régulation du flux de chaleur à travers la paroi Ha (Pt-Rh 30 %/Pt-Rh 6 %); E, échantillon cylindrique (hauteur = 70 mm, diamètre = 20 mm, masse = 180 g) logé dans un creuset de graphite K (masse = 28 g). Le couvercle du creuset évite la remontée des gaines réfractaires sous l'action de la pression hydrostatique du métal liquide. Une pression de 5.10^4 Pa d'argon est maintenue dans l'enceinte calorimétrique pendant les mesures.

OBSERVATION DE LA TRANSFORMATION INVARIANTE. — La transformation a été observée au chauffage à des vitesses de montée en température de 0,5 à 1,5 K.mn^{-1} (respectivement 1 et 3 W), au refroidissement à −3 et −9,5 K.mn^{-1}. La mesure de l'enthalpie de transformation

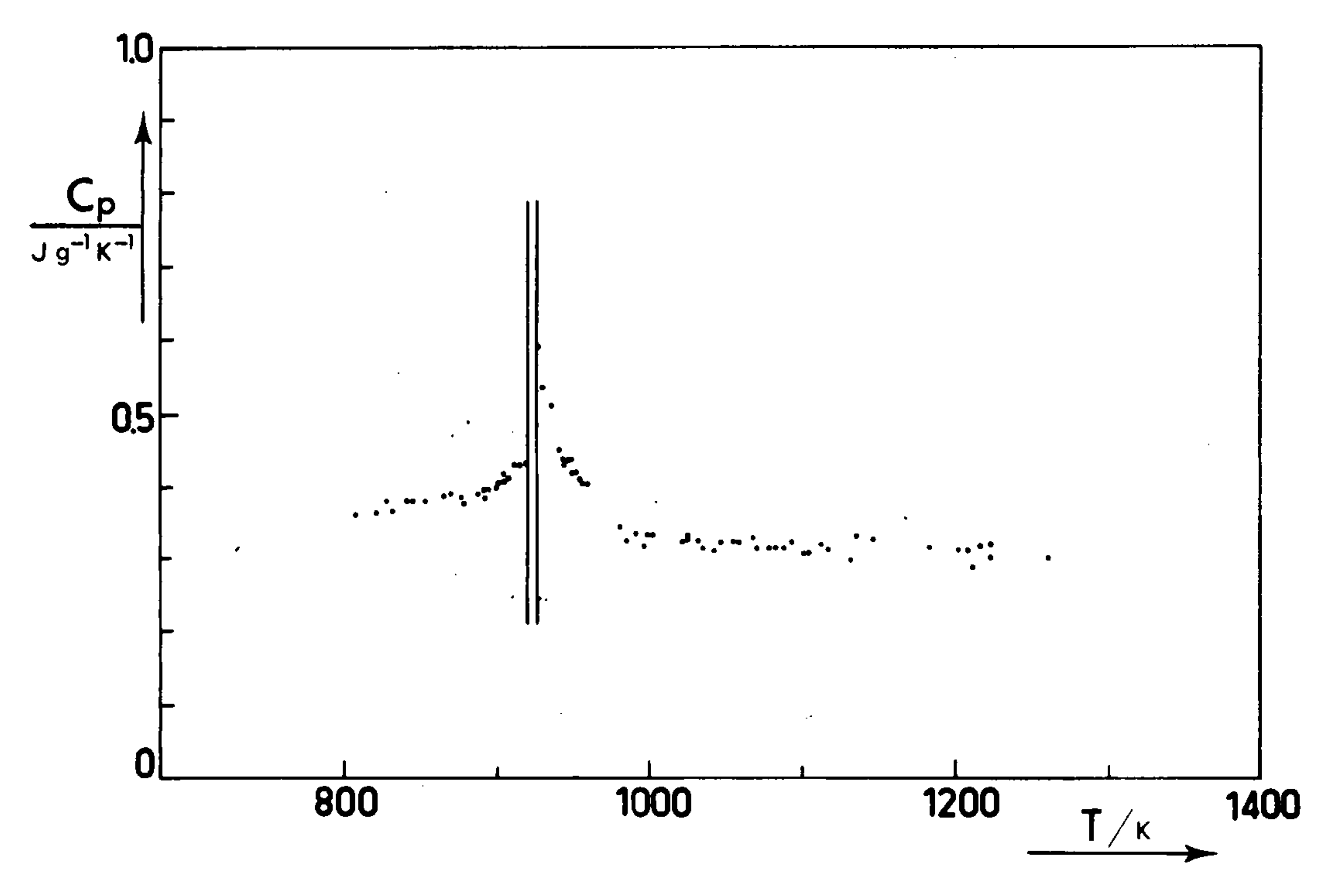


Fig. 2. — Chaleur spécifique de l'eutectique Ag-Ge.

est 120±10 J.g^{-1}. L'incertitude sur la mesure réside essentiellement dans la détermination du début et de la fin de la transformation. Comme le mentionnent certains auteurs [8], cette enthalpie de transformation est anormalement faible.

TABLEAU A

Chaleur spécifique de l'alliage Ag-Ge eutectique.

T(K)	Cp (J.g^{-1}.K^{-1})	T(K)	Cp (J.g^{-1}.K^{-1})
810.	0,360	950.	0,431
830.	0,364	960.	0,393
850.	0,372	970.	0,360
870.	0,377	980.	0,339
890.	0,385	990.	0,322
900.	0,393	1 000.	0,318
910.	0,406	1 025.	0,314
920.	0,427	1 050.	0,310
930.	0,586	1 075.	0,305
935.	0,519	1 100.	0,305
940.	0,481	1 150.	0,301
945.	0,452	1 200.	0,301

L'échantillon n'étant pas exactement de composition eutectique, on observe une variation de pente sur la courbe de température enregistrée correspondant à la traversée d'un domaine biphasé qui suit le palier invariant. Aux deux vitesses de chauffage nous avons observé le même intervalle de 3 K correspondant à ce domaine.

En se référant aux courbes de liquidus publiées [5], il est possible d'estimer la composition chimique de l'échantillon; soit 0,256, soit 0,262 en fraction atomique de germanium. L'échantillon contient alors 98 à 99,5 % d'eutectique. La correction sur l'enthalpie de transformation est faible devant l'incertitude de mesure.

(*) Remise le 21 avril 1980.

[1] Argent « Johnson Matthey », teneurs résiduelles détectées en parties par million : Fe : 2; Cu : 1; Bi, Ca, Pb, Mg : chacun <1.

[2] Germanium « Hoboken » 50 Ω.cm.

[3] Graphite TFA usiné par « Vicarb ». Graphite à grains très fins de teneur en cendres inférieure à 0,2 %.

[4] J. Rogez et J. Le Coze, *Rev. Phys. Appl.*, 15, n° 2, 1980, p. 341.

[5] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley et D. D. Wagman, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Ohio, 1973.

[6] *The Oxide Handbook*, G. V. Samsonov, éd., 1973, I.F.I./Plenum Data Corporation.

[7] M. L. Bellisent-Funel, M. Roth et P. Desré, *J. Phys. F : Metal Phys.*, 9, 1979, p. 987.

[8] C. Lemaignan et Y. Malmejac, *J. Cryst. Growth*, 46, 1979, p. 771.

J. R. : *Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S.*, 26, *rue du* 114ᵉ *R.I.A.*, 13003 *Marseille;*

J. Le C. : *École des Mines de Saint-Étienne*, 158, *cours Fauriel*, 42100 *Saint-Étienne;*

C. L. : *C.E.A.-C.E.N.G.*, *Département de Métallurgie de Grenoble*, 85 *X*, 38041 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. – *Étude par spectrométrie Raman-laser multicanale résolue dans le temps de l'inflammation d'un mélange hydrogène-air.* Note (*) de **Mohamed Barj, Michel Bridoux, André Chapput, Monique Crunelle-Cras** et **Jean-Pierre Sawerysyn,** présentée par André Guinier.

La spectrométrie Raman-laser multicanale utilisant une excitation continue permet l'analyse de phénomènes évoluant en phase gazeuse avec une résolution de 40 ms. Cette technique est appliquée à l'étude de l'effet thermique dû à l'inflammation d'un mélange hydrogène-air initiée par une étincelle et se propageant dans une chambre de combustion.

Multichannel Raman spectroscopy using a continuous wave laser excitation allows the analysis of phenomena evolving in gas phase with a time resolution of 40 ms. This technique is applied to the study of the thermal effect caused by a hydrogen-air flame initiated by a spark and propagating through a combustion chamber.

Depuis quelques années la spectrométrie Raman-laser est considérée comme une méthode intéressante de mesure locale des concentrations des espèces majoritaires et des températures dans les flammes ([1]-[5]). Récemment, nous avons montré les avantages offerts par l'utilisation de la spectrométrie multicanale pour l'analyse des spectres Raman de flammes stabilisées et de phénomènes d'auto-inflammation non stationnaires ([6]-[8]).

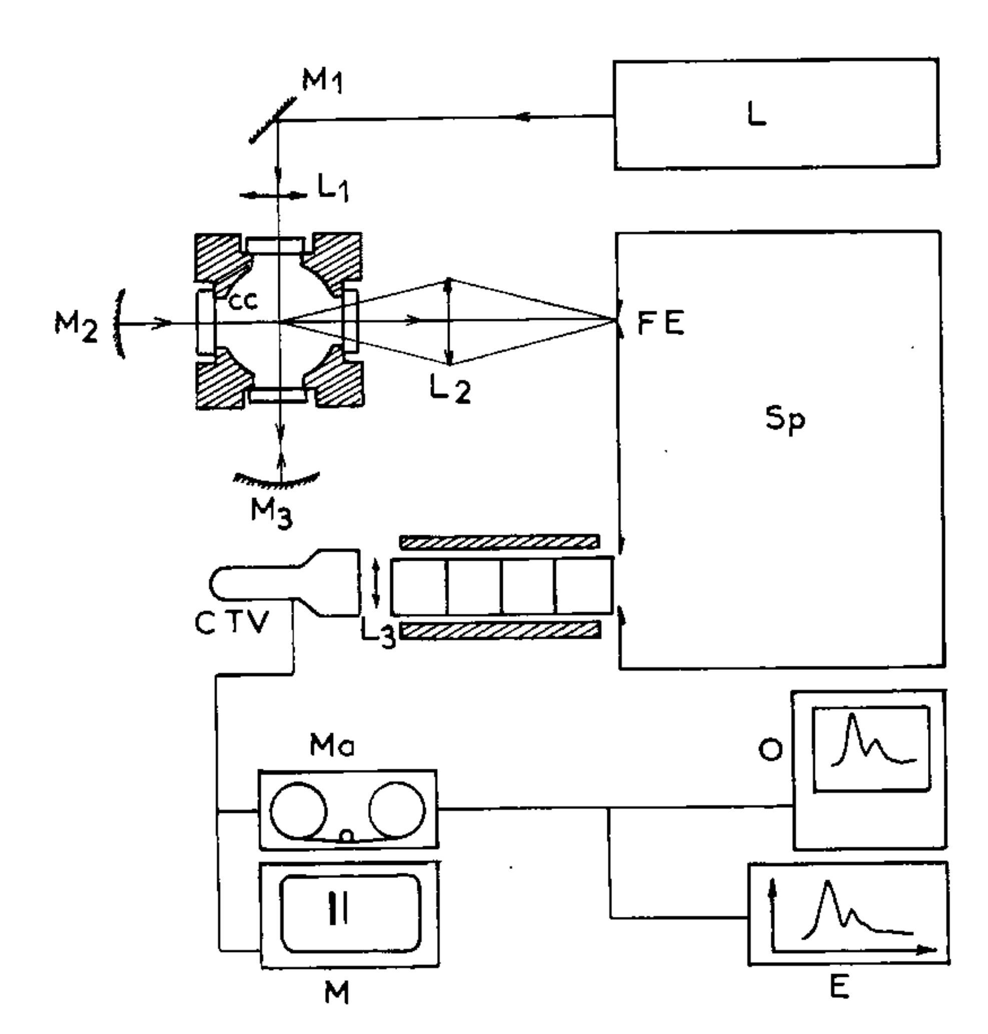


Fig. 1. – Dispositif expérimental.

Dans cette Note, nous présentons une nouvelle application de la spectrométrie Raman-laser multicanale à l'étude des phénomènes de combustion : il s'agit de l'analyse temporelle de l'effet thermique dû à l'inflammation d'un mélange hydrogène-air initiée par une étincelle et se propageant dans une chambre de combustion.

L'installation expérimentale utilisée ([9], [10]) est schématisée sur la figure 1.

LA CHAMBRE DE COMBUSTION. – La chambre de combustion, réalisée dans un bloc d'acier inoxydable, présente un volume interne de 800 ml. Elle est pourvue de quatre hublots optiques en silice fondue de 60 mm de diamètre et 30 mm d'épaisseur. L'étanchéité de la chambre est assurée par serrage de joints toriques. Deux vannes à pointeaux disposées sur la

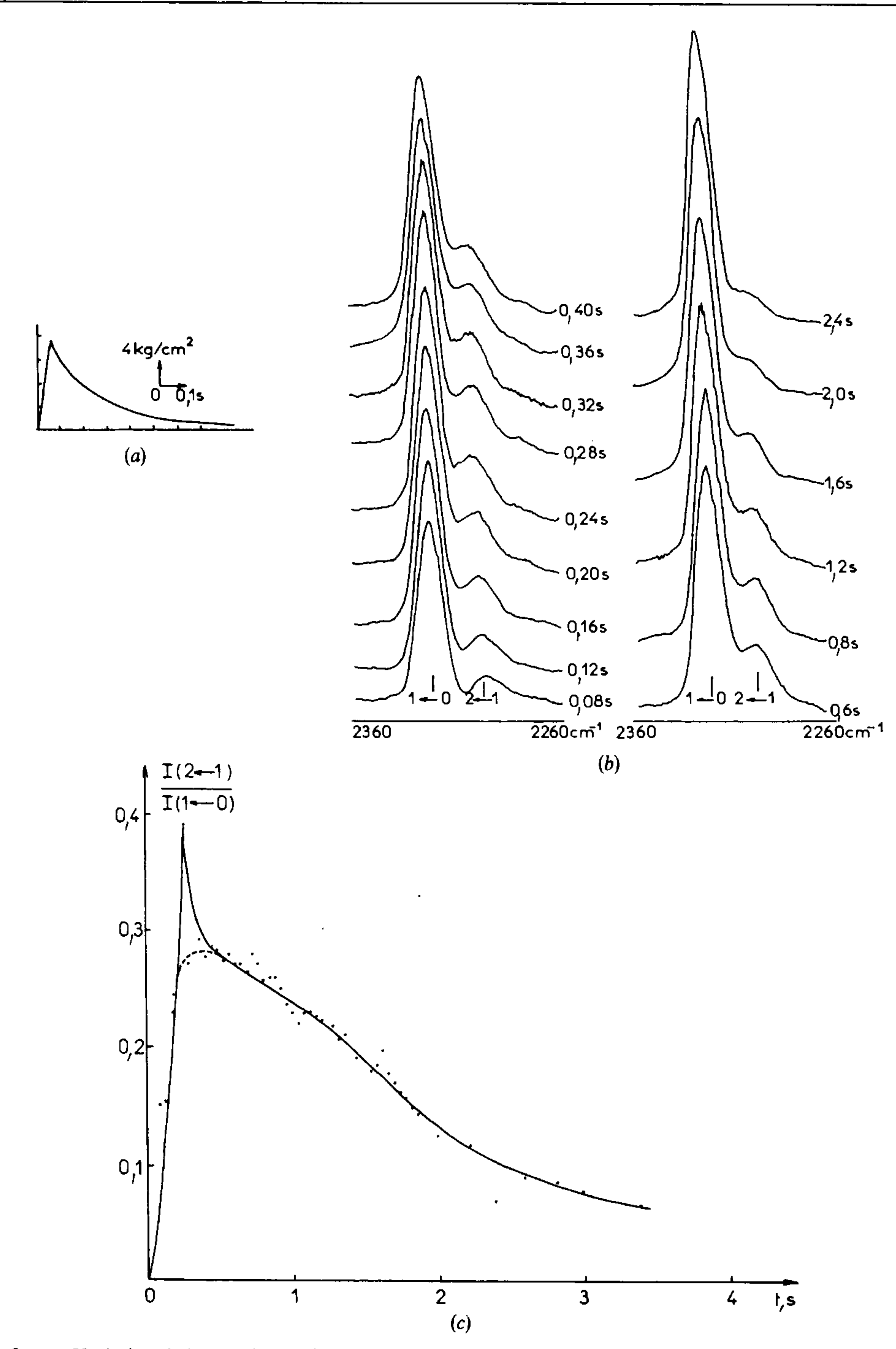


Fig. 2 — *a*. Variation de la pression en fonction du temps. *b*. Spectres Raman de l'azote durant l'inflammation du mélange hydrogène-air. *c*. Variation en fonction du temps du rapport des intensités des deux bandes de la branche Q de vibration de l'azote.

tête de l'enceinte permettent l'introduction successive du combustible gazeux et de l'air. Les pressions partielles de ces deux gaz sont déterminées par des manomètres absolus à membrane métallique. L'analyse du spectre Raman du milieu gazeux pendant le

remplissage de la chambre montre que la turbulence créée par l'introduction de l'air est suffisante pour uniformiser rapidement la composition initiale du mélange. L'allumage du mélange gazeux à étudier est provoqué par une décharge de condensateur entre les électrodes d'une bougie. Un capteur piezoélectrique de pression permet de mesurer dans la partie supérieure de la chambre la variation de pression engendrée par l'inflammation du mélange. La chambre est maintenue à une température de 100°C de manière à éviter toute condensation de vapeur d'eau sur les hublots.

L'APPAREIL DE SPECTROMÉTRIE RAMAN-LASER MULTICANALE. — Le laser (L) est un laser continu « Spectra Physics », modèle 171 à Argon ionisé, opérant à 488 nm avec une puissance de sortie de 6 W. Le faisceau laser est focalisé au centre de la chambre au moyen de la lentille L_1, de 300 mm de distance focale. La lumière diffusée à 90° est focalisée sur la fente d'entrée (FE) du spectromètre multicanal (Sp). Un filtre « Schott OG 515 » permet d'éliminer une grande partie de la lumière diffusée sans changement de fréquence.

Le spectromètre utilisé est équipé d'un réseau plan holographique à 1 800 traits/mm. La dispersion linéaire réciproque mesurée dans le plan des raies spectrales est de $30 \text{ cm}^{-1}.\text{mm}^{-1}$. Pour une position donnée du réseau, les images spectrales couvrant un domaine de 300 cm^{-1} sont reçues sur la photocathode du tube intensificateur d'images (I) à quatre étages EMI, analysées au moyen d'une caméra de télévision S.I.T. (CTV) puis, transferrées pour mémorisation sur la bande magnétique d'un magnétoscope (Ma). Après chaque expérience, les images spectrales mémorisées sont exploitées une par une afin d'en extraire les spectrogrammes correspondants et de les visualiser sur l'écran d'un oscilloscope (0) ou de les enregistrer sur un enregistreur X – Y (E). Comme l'on opère avec une excitation continue et au moyen d'une caméra ayant une cadence de lecture de 25 images par seconde, les spectres Raman sont obtenus avec une résolution temporelle limitée à 40 ms. Cette résolution temporelle pourrait être améliorée par l'emploi de la cinématographie rapide comme technique de mémorisation des images spectrales intensifiées à condition d'effectuer une excitation par un laser continu de plus grande puissance.

Les résultats présentés ici ont été obtenus dans les conditions initiales suivantes : φ (richesse) = 0,35; P = 5 kg/cm² et $\theta = 100°$C. L'inflammation du mélange provoque une augmentation rapide de la pression présentant un maximum de l'ordre de 20 kg/cm² vers 0,1 s, suivi d'une décroissance relativement lente (*fig.* 2 *a*). Cette évolution temporelle de la pression au cours du phénomène suggère une évolution semblable pour la température. Cependant, il convient de noter que l'onde de pression créée par l'inflammation du mélange gazeux doit précéder le front de flamme dans les gaz frais. Cet écart entre les deux maximums de pression et de température est confirmé par l'analyse Raman du phénomène.

Pour cette étude, le réseau du spectromètre multicanal a été positionné de manière à suivre l'évolution temporelle du spectre Raman de l'azote moléculaire, qui constitue une bonne sonde de mesure de température *in situ*. L'élément de volume analysé est approximativement un cylindre de 15 mm de long et 50 µm de diamètre. Environ 80 spectres Raman-Stokes de l'azote ont pu être enregistrés pendant la durée totale d'étude du phénomène (3,2 s). Pour des raisons de clarté, la figure 2 *b* n'en représente qu'une sélection. L'examen de cette figure met en évidence des modifications du spectre de l'azote, révélant une variation de température due à l'inflammation du mélange. Chaque spectre présente deux bandes : la plus intense, la bande fondamentale, correspond à la transition $1 \leftarrow 0$, la plus faible, appelée « bande chaude », est attribuée à la transition $2 \leftarrow 1$. L'évolution temporelle du rapport des intensités $I(2 \leftarrow 1)/I(1 \leftarrow 0)$ de ces deux bandes (*fig.* 2 *c*) reflète l'évolution de la température au cours

du développement de l'inflammation [11]. Cette figure indique donc une évolution rapide de la température passant par un maximum vers 0,2 s puis décroissant lentement comme le suggère la courbe de pression. Néanmoins, il subsiste une incertitude quant à l'amplitude maximale du rapport I (2 ← 1) / I (1 ← 0) en raison de la résolution temporelle limitée à 40 ms.

En conclusion, nous avons montré que la spectrométrie Raman-laser multicanale utilisant une excitation continue permet l'analyse de phénomènes évoluant en phase gazeuse avec une résolution temporelle de 40 ms. Dans le cas où les phénomènes de combustion étudiés sont beaucoup plus lumineux que ceux obtenus avec des mélanges hydrogène-air, l'emploi de la technique de spectrométrie Raman multicanale pulsée ([6]-[8]) permet une bonne réjection de l'émission lumineuse propre aux phénomènes. De plus, elle permettrait d'atteindre une résolution temporelle meilleure que celle obtenue dans cette étude.

Notons enfin que le phénomène de combustion analysé dans cet article fait actuellement l'objet d'une étude spectrale simultanément résolue dans le temps et dans l'espace.

(*) Remise le 17 mars 1980, acceptée après révision le 28 avril 1980.

[1] M. Lapp et C. M. Penney, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Heyden, London, 3, 1977, p. 204.

[2] A. C. Eckbreth, P. A. Bronczyk et J. F. Verdiek, *Applied Spectr. Reviews*, 15, 1978, p. 13.

[3] M. Lapp, *Proc. 6th International Conference on Raman Spectroscopy*, Bangalore, Inde, 1, 1978, p. 219.

[4] M. Pealat, R. Bailly et J. P. Taran, *Opt. Commun.*, 22, 1977, p. 91.

[5] P. C. Black et R. K. Chang, *A.I.A.A. Journal*, 16, 1978, p. 295.

[6] M. Bridoux, M. Crunelle-Cras, F. Grase et L. R. Sochet, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 573.

[7] L. R. Sochet, M. Lucquin, M. Bridoux, M. Crunelle-Cras, F. Grase et M. Delhaye, *Combustion and Flame*, 36, 1979, p. 109.

[8] M. Barj, M. Bridoux, M. Crunelle-Cras, F. Grase, J. P. Sawerysyn, L. R. Sochet et H. Tourbez, *The 7th International Colloqium in Gasdynamic of Explosions and Reactive Systems*, Göttingen, 1979; *Progress in Astronautics and Aeronautics*, 1980 (in press).

[9] M. Bridoux et M. Delhaye, *Nouv. Rev. Opt. Appl.*, 1, 1970, p. 23.

[10] M. Bridoux et M. Delhaye, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Heyden, London, 2, 1976, p. 40.

[11] M. Lapp, General Electric, report n° 74, CRD 062, 1974.

M. B., M. B., A. C. et M. C. C. : *Laboratoire de Spectrochimie infrarouge et Raman, C.N.R.S.*, Bât. C 5,
Université des Sciences et Techniques de Lille-I, 59655 *Villeneuve-D'Ascq Cedex;*
J.-P. S. : *Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion,*
Université des Sciences et Techniques de Lille-I, 59655 *Villeneuve-D'Ascq Cedex.*

CINÉTIQUE. — *Cinétique de formation de l'hydrure de magnésium.* Note (*) de **Jean Isler, Elisabeth Joly, André Barbet** et **Norbert Gérard,** présentée par Jacques Bénard.

La première formation de l'hydrure MgH_2 est lente et totale alors que les formations suivantes, beaucoup plus rapides sont limitées à un taux, qui pour des grains sphériques de 100 μ, ne dépasse pas $\alpha = 0{,}6$. L'observation microscopique montre que, à degré d'avancement donné, le nombre d'îlots d'hydrure croît avec le nombre de cycles et aboutit à une couche continue protectrice.

The first MgH_2 formation is slow and complete ($\alpha = 1$), whereas the following ones are much faster but limited at a ratio $\alpha = 0.6$, for spherical grains of 100 μ in diameter. Microscopic observations show that these two processes are in relation with the number of hydride domains formed on the magnesium surface, the number of which increases with the number of cycles. The experimental curves are well explained by assuming that, in the first formation the regulating step is the reaction at the Mg/MgH_2 interface, and in the following formations, the hydrogen dissociation, the rate of which is proportional, to the free surface of Mg.

L'étude cinétique de la formation de l'hydrure de magnésium MgH_2 qui fait l'objet des publications antérieures ([1] à [5]) a été conduite ici par thermogravimétrie sur des échantillons constitués de grains sphériques, de granulométrie comprise entre 20 et 100 μm à des températures situées entre 350 et 400°C et des pressions de 1 à 3,5 MPa, par réaction directe avec l'hydrogène « U », fournit par l'Air liquide.

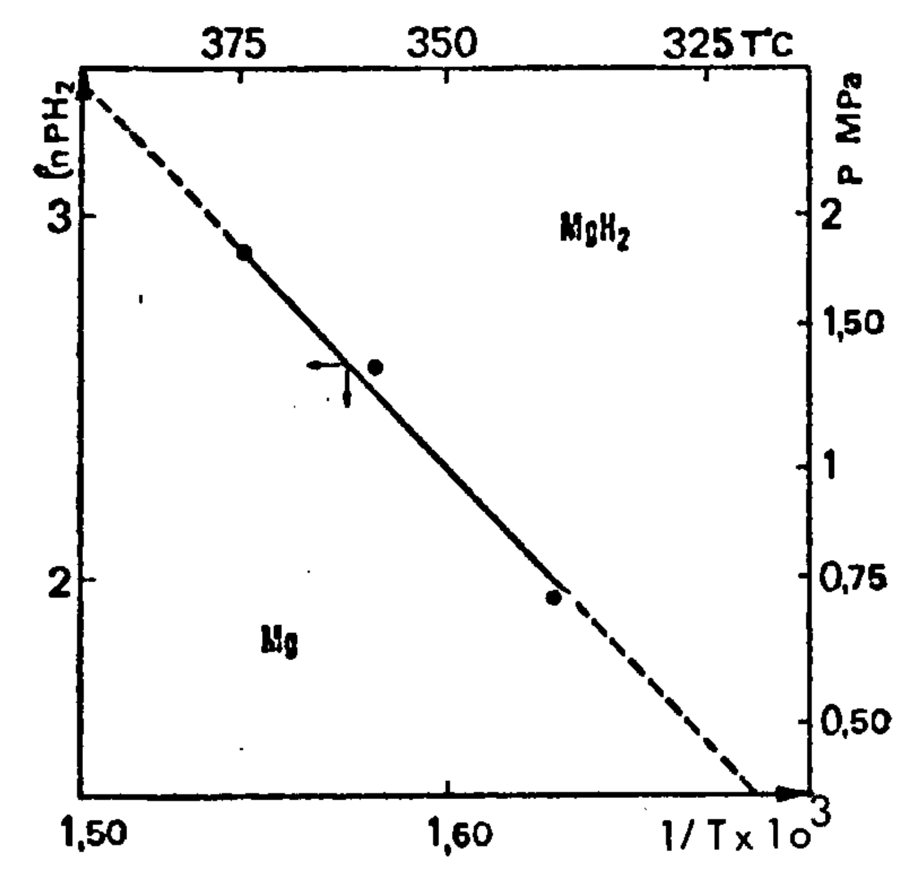


Fig. 1. — Domaine de stabilité de MgH_2 selon Ln $(P_{H_2}) = f(1/T)$.

DOMAINE DE STABILITÉ. — Selon nos mesures, la transformation $Mg + H_2 = MgH_2$ est représentée par des isothermes P, *n*, T, dont le palier : Mg/MgH_2 est quasi horizontal, sans hystérèse entre formation et décomposition. Les domaines de stabilité des deux phases sont portés dans le diagramme $\text{Ln}(P_{H_2}) = f(1/T)$ de la figure 1.

On observe d'autre part que, comme la plupart des systèmes H_2/métal $\rightleftarrows$ hydrure, la vitesse des réactions de formation-décomposition croît avec le nombre de cycles pour atteindre une valeur constante lorsque le produit est dit « activé », aprés 6 cycles dans le cas de Mg.

RÉSULTATS CINÉTIQUES. — Les courbes représentant le degré d'avancement α (défini comme le rapport de la masse d'hydrogène fixée à l'instant *t* à la masse correspondant à l'hydrure MgH_2) en fonction du temps montrent que, selon les conditions expérimentales, la cinétique

de formation est régie par deux mécanismes différents :

— des courbes $\alpha = f(t)$ sigmoïdes sont obtenues :

(*a*) pour la première formation sous des conditions P, T, éloignées de l'équilibre (4 MPa, 350°C);

(*b*) lors des formations sur des produits « activés » sous des conditions proches de l'équilibre (1 MPa, 350°C);

— des courbes $\alpha = f(t)$ à vitesse continûment décroissante, dont la première partie est très rapide ($\alpha = 0,3$ en quelques minutes) puis qui tendent très lentement vers $\alpha = 0,6$ (après 20 h dans le cas de grains de 100 µm) sont obtenues sur des produits activés.



Fig. 2

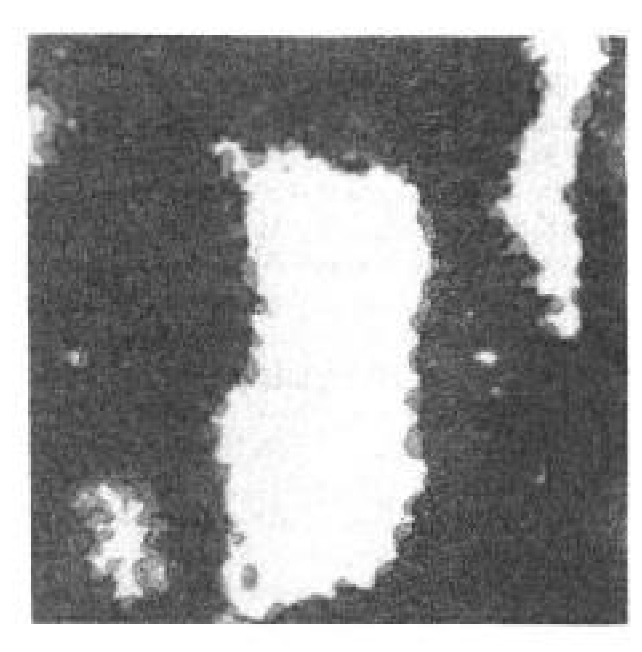


Fig. 3

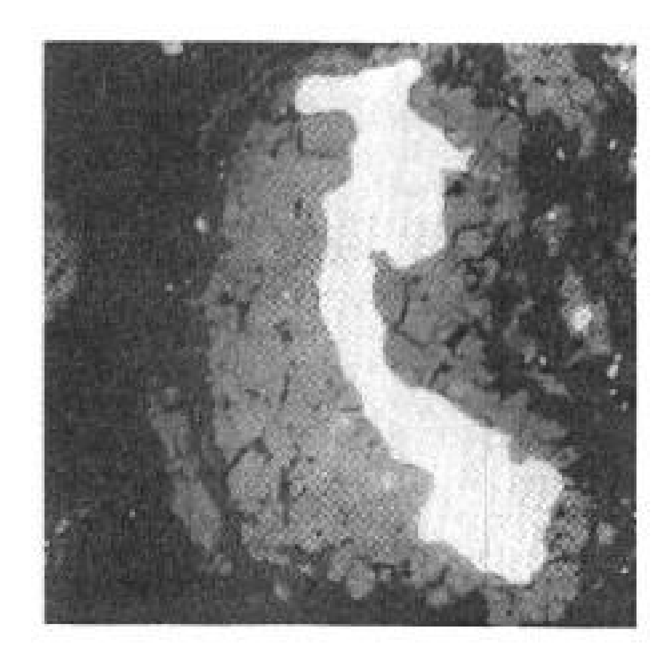


Fig. 4

Fig. 2. — Observation de la formation de l'hydrure MgH_2 $\alpha = 0,2$, première formation.
Fig. 3. — Grain de Mg à la seconde hydruration $\alpha = 0,2$.
De nombreux ilôts d'hydrure se développent à partir de la surface.
Fig. 4. — Grain de Mg en fin d'hydruration : $\alpha = 0,6$.
Une couche d'hydrure recouvre un noyau de Mg.

Les observations morphologiques conduites par microscopie sur des échantillons bloqués par trempe à un degré de transformation connu montrent que :

— dans le cas des courbes sigmoïdes seuls quelques ilôts d'hydrure MgH_2 (en gris sur la figure 2) se développent à partir de la surface, leur nombre demeurant constant jusqu'à ce qu'ils viennent au contact pour $\alpha = 0,5$;

— dans le cas des courbes à vitesse continûment décroissante, les très nombreux ilôts d'hydrure formés en surface (*fig*. 3) vont se rejoindre dès $\alpha = 0,3$ pour donner une couche continue qui entraîne le ralentissement de la réaction puis son blocage à partir de $\alpha = 0,6$ (*fig*. 4) en laissant un noyau de magnésium dont les contours ne sont pas homothétiques de la surface du grain.

Ce dernier point tend à prouver que c'est l'imperméabilité de la couche qui est le phénomène limitateur et non la diffusion à travers une couche homogène d'épaisseur croissante.

Modélisation. — A partir des résultats précédents, deux modèles peuvent être proposés pour interpréter dans les courbes expérimentales la partie correspondant à la croissance d'ilôts séparés (c'est-à-dire $\alpha < 0,5$ pour les courbes sigmoïdes et $\alpha < 0,3$ pour les courbes à vitesse continûment décroissante); les parties lentes qui succèdent résultant vraisemblablement de la croissance gênée, pour les premières, et de la décroissance de la porosité à l'hydrogène (entre $\alpha = 0,3$ et $\alpha = 0,6$) pour les autres.

Ces modèles supposent d'une part des sites sur lesquels se produit instantanément la germination de l'hydrure (ce nombre de sites « actifs » dépend des paramètres : P, T, nombre de cycles, etc.) d'autre part des sites sur lesquels se produit la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique selon le schéma proposé par Auer [6]. Dans le cas des courbes sigmoïdes, où peu d'ilôts se développent, la vitesse instantanée peut être considérée comme proportionnelle à la surface de l'interface Mg/MgH_2 (le nombre de sites dissociatifs, proportionnel à la surface libre du Mg restant toujours grand) :

(1) $$d\alpha/dt = k\,S_{\text{interface}} = kn\,2\pi r^2,$$

k est la constante de vitesse et n le nombre d'ilôts de rayon r. Le degré d'avancement α est exprimé par le rapport

(2) $$\alpha = v\,\rho'\,M_{Mg}/V\,\rho\,M_{MgH_2},$$

où v et V sont respectivement les volumes d'hydrure formé et de Mg de départ, de masses volumiques ρ' et ρ :

(3) $$\alpha = 1/2\,n\,4/3\,\pi r^3\,\rho'\,M_{Mg}/4/3\,\pi R^3\,\rho\,M_{MgH_2},$$

en posant

$$\beta = M_{MgH_2}.\rho/M_{Mg}.\rho' = 1{,}2973.$$

$$M_{MgH_2} = 26{,}325, \quad M_{Mg} = 24{,}312, \quad \rho = 1{,}74, \quad \rho' = 1{,}45,$$

(4) $$r = (2\alpha/n)^{1/3}\,R\,(\beta)^{1/3},$$

(5) $$d\alpha/dt = A'\,B\,\alpha^{2/3}$$

en posant

$$A' = 8\,k\,\pi R^2,$$

$$4\,B = \beta^{2/3}\,n_0^{1/3}\,R^{2/3}\,(4\pi)^{1/3}\,2^{2/3}, \qquad B = 1{,}098\,n_0^{1/3}\,R^{2/3},$$

où n_0 représente le nombre d'ilôts par unité de surface : $n = n_0\,4\pi R^2$.
L'intégration de (5) conduit à

(6) $$f(\alpha) = \alpha^{1/3} = A'B/3.t.$$

Dans le cas des courbes à vitesse continûment décroissante, dues à la formation de nombreux ilôts, la vitesse serait contrôlée à la surface par l'une des réactions de transfert de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique dissous. La vitesse peut alors être écrite comme proportionnelle à la surface de magnésium non encore recouverte d'hydrure

(7) $$d\alpha/dt = KS_{Mg} = K(4\pi R^2 - n\pi r^2),$$

en exprimant α de la même manière que dans l'équation (2), l'expression (7) devient :

(8) $$d\alpha/dt = A(1 - B\,\alpha^{2/3})$$

en posant $A = 4\,K\pi R^2$ et $B = 1{,}098\,n_0^{1/3}\,R^{2/3}$, l'intégration de (8) donne

(9) $$f(\alpha) = 1/2\sqrt{B}.\mathrm{Ln}\frac{(1+\sqrt{B}\,\alpha^{1/3})}{(1-\sqrt{B}\,\alpha^{1/3})} - \alpha^{1/3} = AB/3.t.$$

Dans les deux modèles la constante B ne dépend que du rayon du grain et du nombre d'ilôts d'hydrure par unité de surface. La valeur de cette constante B est déterminée par

comparaison des courbes expérimentales à celles d'un abaque construit en portant dans les équations (6) et (9) des valeurs arbitraires de B. La figure 5 représente l'abaque qui donne $(\alpha)=f(t/t_{1/4})$ ($t_{1/4}$ représentant le temps nécessaire pour obtenir $\alpha=0,25$). L'utilisation du temps réduit permet ainsi d'éliminer la constante A ou A'.

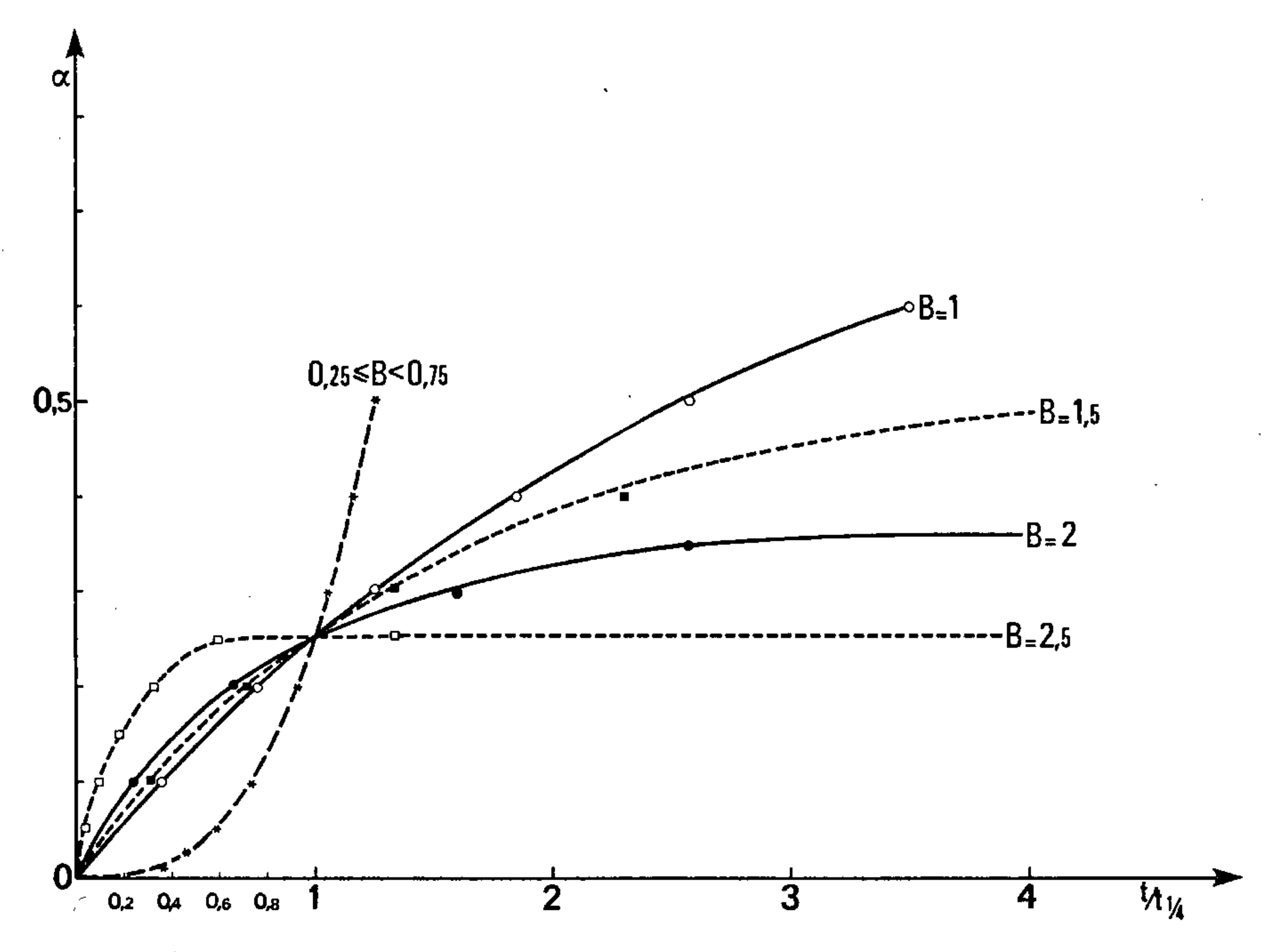


Fig. 5. – Abaque représentative de la variation des fonctions $f(\alpha)=ft/t_{1/4}$ pour différentes valeurs de la constante B.

Il apparaît que les modèles proposés, qui conduisent à des résultats calculés en excellent accord avec les observations expérimentales, permettent de séparer dans la réaction l'influence des paramètres extérieurs, pression, température, d'une part sur les constantes de vitesse (k et K) et d'autre part sur le processus de germination de la nouvelle phase (nombre d'ilôts formés dans ces conditions).

(*) Remise le 17 décembre 1979, acceptée après révision le 24 mars 1980.

[1] M. H. Mintz, Z. Gavra et Z. Hadari, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1978, p. 765.
[2] J. A. Kenelly, J. W. Warwig et M. W. Myers, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 703.
[3] F. H. Ellinger, C. E. Holley Jr, B. B. Mc Inter, D. Pavone, R. M. Potter, E. Staritzky et W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1975, p. 2647.
[4] C. M. Stander, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1977, p. 221.
[5] C. M. Stander, *Zeit. Phys. Chem.*, Neue folge, 104, 1977, p. 229.
[6] W. Auer et M. J. Grabke, *Ber. Bun. Gesell.*, 78, 1973, n° 1.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté Sciences Mirande, B. P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex*.

CATALYSE. — *Oxydation du méthanol en présence de diverses variétés d'oxyde de molybdène MoO_3*. Note (*) de **Jean-Michel Tatibouet** et **Jean-Eugène Germain**, présentée par Marc Julia.

On a préparé une série d'échantillons d'oxyde MoO_3 différant par le traitement thermique, mais tous constitués de diverses proportions des variétés hexagonale (stable à basse température) et orthorhombique (stable à haute température). Ces oxydes catalysent l'oxydation du méthanol en phase vapeur à 215°C; à faible conversion, on obtient principalement le méthylal (acétal du formol) et l'éther diméthylique. La variété MoO_3 orthorhombique, très peu active, catalyse surtout l'oxydation (méthylal), tandis que la variété hexagonale, assez active, catalyse surtout la déshydratation (éther). La réaction d'oxydation du méthanol sur MoO_3 est donc sensible à la structure du catalyseur.

Different samples of MoO_3 were prepared by thermal treatment, and shown to include different proportions of the hexagonal (low temperature) and orthorhombic (high temperature) structures. These oxides catalyze the vapor phase oxidation of methanol at 215°C; the products at low conversions are: methylal $(MeO)_2CH_2$ and dimethyl ether Me_2O. The orthorhombic MoO_3, less active catalyzes mainly the oxidation (methylal), while hexagonal MoO_3, more active catalyzes dehydration (ether). Methanol oxidation on MoO_3 is therefore a structure-sensitive catalytic reaction.

L'oxyde de molybdène MoO_3, qui entre dans la composition de nombreux catalyseurs mixtes (V-Mo-O, Fe-Mo-O, Bi-Mo-O) est, à l'état pur, un catalyseur d'oxydation des alcools peu actif mais assez sélectif [1]. Ce fait a été confirmé dans l'oxydation du méthanol en formaldéhyde ([2], [3]). Cette catalyse est compliquée par l'instabilité du catalyseur et l'existence de variétés (polymorphiques) de MoO_3 [4], ainsi que de nombreux sous-oxydes MoO_{3-x} (bleu de molybdène) susceptibles de se former par réduction.

La préparation classique du catalyseur utilisée ici consiste à précipiter une solution aqueuse chaude d'heptamolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$ par l'acide nitrique; le précipité blanc lavé et séché à 110°C constitue la matière première amorphe aux rayons X, vraisemblablement formée d'acides polymolybdiques: n-MoO_3, H_2O. Par chauffage, on élimine l'eau et les résidus de nitrate d'ammonium; la phase solide amorphe donne MoO_3 hexagonal vers 210°C, et on observe ensuite la transition vers MoO_3 orthorhombique au-dessus de 340°C. Cette dernière phase n'est toutefois pure que pour une durée de chauffage suffisante au-dessus de 400°C. On a ainsi obtenu les échantillons du tableau I.

TABLEAU I

Préparations d'oxyde de molybdène

Référence	Calcination	Phases	Aire spécifique
JMT1	240°C/O_2 17 h	MoO_3 hexa + traces MoO_3 ortho	9,5 m^2/g
JMT3	300°C/air 6 h	MoO_3 hexa + MoO_3 ortho	7,0
JMT2	600°C/air 15 h	MoO_3 ortho + traces MoO_2	1,5
JD15	250°C/air 5 h	MoO_3 hexa	0,3
LR1C	400°C/air 5 h	MoO_3 ortho	1,2
JMT4	240°C/vide 20 h	MoO_3 hexa + traces MoO_3 ortho	6,0

Toutes ces préparations sont jaune-vert pâle, à l'exception de JMT4 et JD15 qui sont gris-bleu. Les variétés hexagonale et orthorhombique diffèrent nettement par leur spectre infrarouge (tableau II); les spectres des mélanges correspondent bien à la superposition des 2 spectres précédents.

TABLEAU II

Spectres infrarouges (1 200-400 cm^{-1}) *par transmission*

MoO_3 orthorhombique	MoO_3 hexagonal
995 cm^{-1} (Mo=0)	975-980 cm^{-1} (Mo=0)
860	915-918
820	
650-430 (bande)	800-500 (bande)

Les essais catalytiques ont été faits à 215°C avec un mélange $MeOH/O_2/He$: 4,5/15/80,5 (moles), dans un réacteur continu, à faibles conversions [5]. On observe que les échantillons renfermant MoO_3 hexagonal ne se stabilisent qu'après environ 50 h de travail, alors que les MoO_3 orthorhombiques, beaucoup moins actifs, prennent en quelques minutes leur régime stationnaire.

Les seuls produits de réaction sont le formol CH_2O, le méthylal $(MeO)_2CH_2$ et l'éther Me_2O, et l'on peut définir, comme pour V_2O_5 [5], une sélectivité d'oxydation S_0 (formol libre ou combiné) et une sélectivité de déshydratation S_D ($S_0 + S_D = 1$). Le tableau III donne la vitesse v globale et la sélectivité sur le catalyseur neuf et sur le catalyseur stabilisé s'il y a lieu (sur 2 lignes successives).

TABLEAU III

Activités et sélectivités initiales à 215°C

Catalyseur (référence)	v (10^{-5} M/h.m²)	Sélectivités par rapport à MeOH (%) CH_2O	$(MeO)_2CH_2$	Me_2O	S_0
JMT1	24,6	13,4	63,6	23,0	60,1
	31,8	12,7	54,4	32,9	48,4
JMT3	11,0	0	69,5	30,5	43,2
	18,3	0	62,1	37,9	35,3
JMT2	1,4	0	95,2	4,8	86,3
	–	–	–	–	–
JD15	6,2	0,2	53,8	46,0	28,2
	20,7	0	63,1	37,0	36,3
LRIC	1,1	0	93,6	6,4	82,9
	–	–	–	–	–
JMT4	17,5	0	66,4	33,6	39,8
	37,5	0	50,3	49,7	25,2

On peut en tirer les conclusions suivantes :

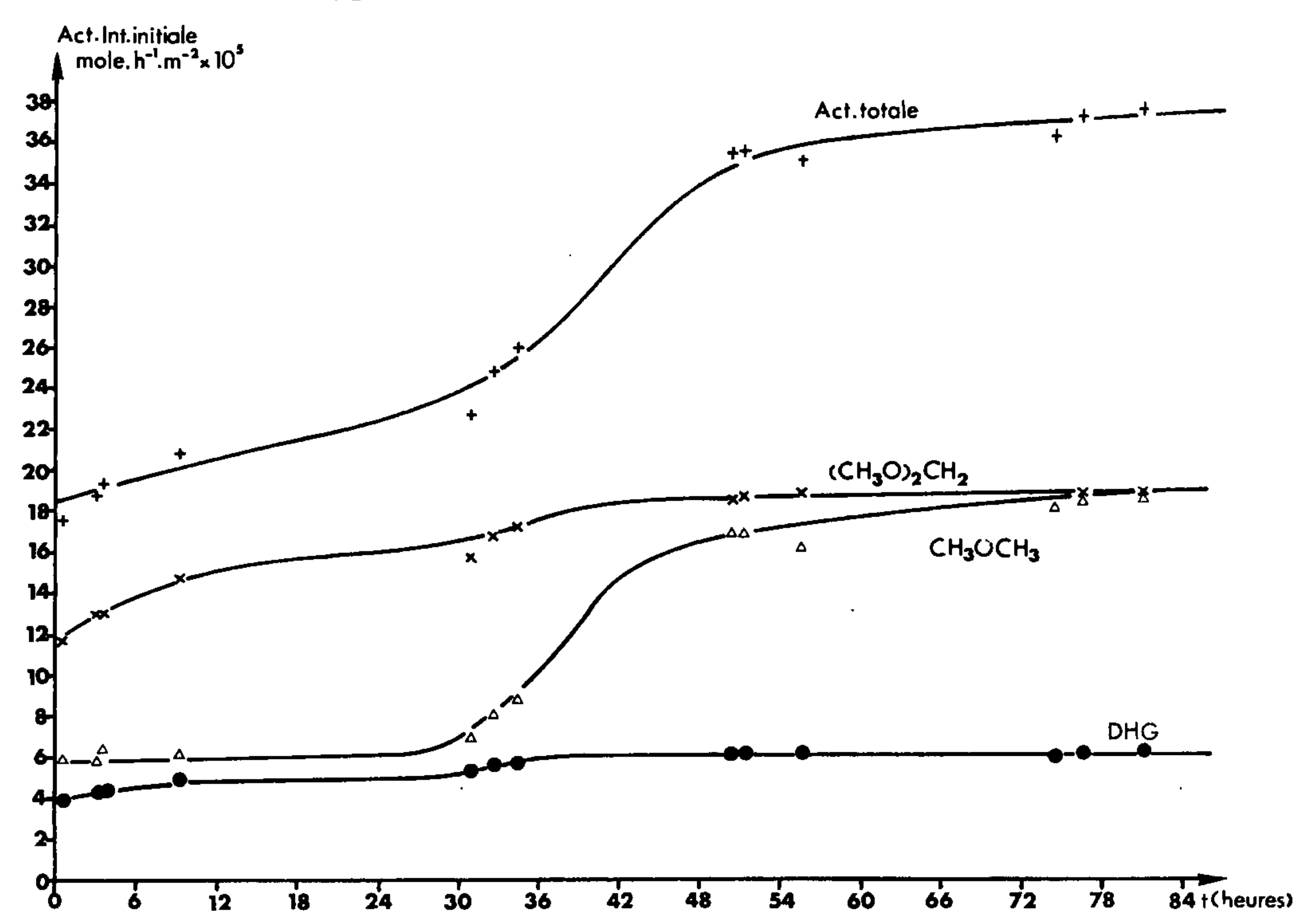
(*a*) La variété MoO_3 orthorhombique (JMT2, LRIC) est très peu active; les seuls produits initiaux sont le méthylal (94-95 %) et l'éther (6-5 %), et la sélectivité de déshydrogénation oxydante S_0 est élevée (83-86 %).

(*b*) La variété MoO_3 hexagonal (JMT1, JD15) est beaucoup plus active, mais instable : la vitesse de réaction augmente avec le temps, principalement par croissance de la vitesse de déshydratation (*fig.*), celle d'oxydation variant beaucoup moins.

Les propriétés de cette phase dépendent de la température et de la durée du traitement thermique, mais la sélectivité S_0 d'oxydation est généralement basse (< 50 %) et celle de déshydratation élevée (> 50 %).

(c) Les catalyseurs renfermant les 2 phases (ortho + hexa) ont des propriétés voisines du MoO_3 hexagonal.

(d) Le traitement thermique sous pression réduite à 240°C (JMT4), qui modifie peu la structure, supprime la formation de formol libre et augmente la déshydratation par rapport au traitement sous oxygène à 240°C/1 at (JMT1).



Évolution des vitesses au cours du fonctionnement d'un catalyseur neuf (échantillon MoO_3 hexagonal) à 215°C. DHG, vitesse v_0 de déshydrogénation oxydante; Act. totale, vitesse v de réaction du méthanol.

Tous les catalyseurs renfermant MoO_3 hexagonal sont colorés en gris-bleu après usage. Toutefois, l'examen de leurs spectres infrarouges et de diffraction X n'indique aucun changement structural important du solide, à part un léger déplacement des raies X (en aucun cas la transformation hexa → ortho n'est observée). La coloration indique donc une réduction superficielle de l'oxyde MoO_3 en « oxydes bleus » MoO_{3-x}. Un dépôt bleu foncé sur les parois en sortie du réacteur est observé après un fonctionnement prolongé des catalyseurs difficilement stabilisables. Ce transport de molybdène a été signalé par divers auteurs avec les catalyseurs mixtes Fe-Mo-O, expliqué par la formation de composés volatils de Mo^{VI} ($MoO_2(OMe)_2$) ou Mo^{V} ($MoO_2(OMe)$) [6] et identifié à un bleu de molybdène MoO_{3-x} [7].

En conclusion, il est démontré que les deux variétés de MoO_3 se distinguent aisément par leurs propriétés catalytiques dans l'oxydation du méthanol : la variété hexagonale, la plus active, est fortement « déshydratante », tandis que la variété orthorhombique, peu active, est nettement « oxydante ». L'oxydation du méthanol est donc une réaction sensible à la structure de l'oxyde catalyseur.

Cette sensibilité à la structure ne peut être établie que pour des réactions catalysées à une température inférieure au point de transformation allotropique voisin de 400°C, ce qui n'est généralement pas le cas de la catalyse d'oxydation des hydrocarbures.

La structure de MoO_3 orthorhombique est bien connue, mais celle de MoO_3 hexagonal répertorié depuis 1971 au fichier ASTM, reste encore à établir [8]; il est donc difficile de proposer un modèle de centres actifs superficiels expliquant ces différences.

(*) Remise le 24 mars 1980, acceptée le 28 avril 1980.

[1] P. Sabatier et A. Mailhe, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1909, p. 132.
[2] H. Adkins et W. R. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1512.
[3] N. Pernicone, F. Lazzerini, G. Liberti et G. Lanzavecchia, *J. Catalysis*, 14, 1969, p. 391.
[4] J. Guidot, Y. Arnaud et J. E. Germain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, en cours de publication, 1980.
[5] J. M. Tatibouet et J. E. Germain, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 305.
[6] B. I. Popov, V. N. Bibin et G. K. Boreskov, *Kinet. i Katal.*, 17, 1976, p. 371.
[7] S. Peirs et J. M. Leroy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1241.
[8] E. Yoda, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 821.

Université Claude-Bernard, E.S.C.I.L., Laboratoire de Catalyse organique, L.A. n° 231, C.N.R.S., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude structurale, par diffusion de rayons X, d'un complexe amorphe de l'adénosine triphosphate avec le manganèse (II).* Note (*) de **Alain Mosset, Pierre Lecante** et **Jean Galy,** présentée par Fernand Gallais.

Le complexe $Mn(ATP)(H_2O)_4Na_2$ a été préparé à l'état amorphe. L'étude par diffusion des rayons X a permis de préciser le schéma de coordination : l'ATP est tétracoordonné au métal par l'atome N (7) de la base purique et par un atome d'oxygène de chacun des trois groupes phosphate; le métal est dans un environnement octaédrique, complété par deux molécules d'eau.

The $Mn(ATP)(H_2O)_4Na_2$ complex was prepared in the amorphous state. Large angle X-ray scattering study led to the following coordination scheme: the ATP ligand is tetracoordinated to the metal atom through the N (7) nitrogen atom of the purine ring and one oxygen atom of each of the three phosphate groups; the octahedral environment of the metal atom is achieved by two water molecules.

Toutes les réactions enzymatiques impliquant des nucléotides triphosphate nécessitent l'intervention de cations métalliques divalents comme catalyseur. Dans la plupart des cas, ce rôle est tenu par le magnésium (II), mais celui-ci peut être remplacé par le manganèse (II) [1]. De nombreuses études en solution de ce système ont conduit à la formulation d'hypothèses contradictoires sur la coordination de l'adénosine triphosphate (ATP) ([1]-[3]).

C'est dire l'importance fondamentale que revêtait l'étude structurale du complexe ATP-manganèse (II); une telle étude était, par ailleurs, bien dans la ligne des travaux développés au laboratoire sur les complexes métalliques des constituants d'acides nucléiques [4].

L'obtention de monocristaux de qualité convenable pour une étude par diffraction X s'est avérée impossible, toutes les préparations conduisant à des phases amorphes. L'étude de ce composé amorphe a donc été envisagée par la technique de diffusion des rayons X.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le complexe de l'ATP avec le manganèse (II) a été préparé par la méthode de Bhattacharyya et Bhaduri [5]. Le complexe, précipité, lavé au méthanol, est redissous dans l'eau distillée. L'évaporation lente, à température ambiante, conduit à l'obtention d'une phase amorphe translucide. L'analyse chimique permet de proposer la composition : manganèse (II) (ATP) $(H_2O)_4Na_2$.

Une plaquette de matériau amorphe, d'épaisseur 0,15 mm, montée comme un monocristal sur une tête goniométrique, a été placée sur un diffractomètre automatique. L'enregistrement des intensités diffusées a été effectué pour la radiation $K\alpha$ du molybdène. 463 mesures ont été collectées entre $\theta = 2$ et $70°$ (2θ est l'angle de diffusion). Le temps de mesure a été choisi de manière à obtenir un minimum de 60 000 coups par point.

RÉSULTATS. DÉTERMINATION STRUCTURALE. DISCUSSION. — Le résultat du traitement des intensités diffusées est une courbe $F(r) = D(r) - 4\pi\rho_0 r^2$, traduisant la répartition des distances interatomiques dans la molécule complexe. La courbe expérimentale résulte du traitement de l'intensité diffusée selon la relation de Zernicke et Prins [6] :

$$D(r) = 4\pi\rho(r)r^2 = 4\pi\rho_0 r^2 + 2r/\pi \int_{s_{min}}^{s_{max}} s.i(s)_{exp}.M(s).\sin(rs).ds$$

[ρ_0, densité électronique moyenne dans l'échantillon; $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ où 2θ est l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé; $i(s)$, intensité réduite; $M(s)$, fonction de modification $= [f^2_{Mn}(0)/f^2_{Mn}(s)] \exp(-0{,}01\, s^2)$,

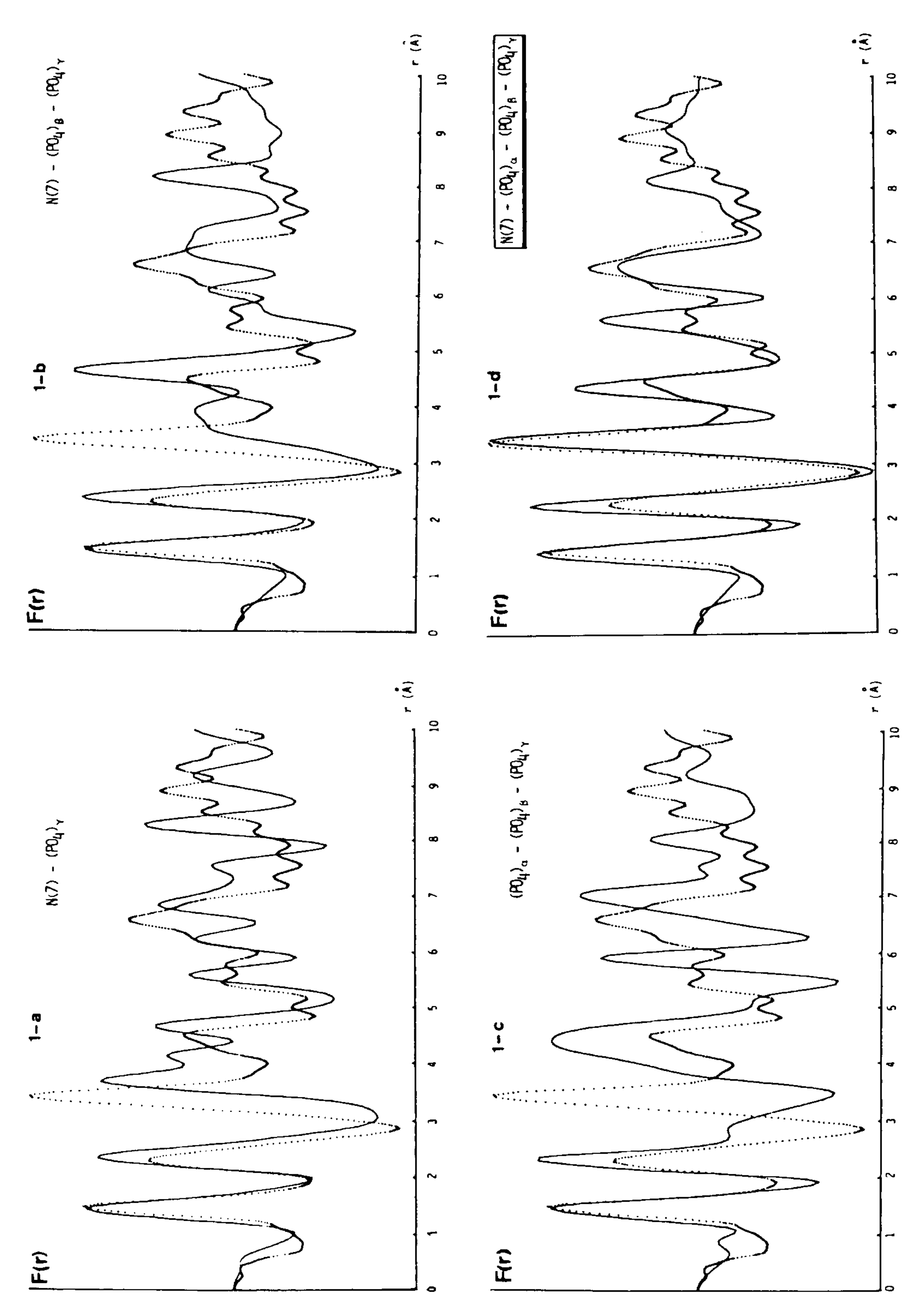


Fig. 1. – Courbes de distribution radiale [F (*r*)] expérimentale (pointillés) et théoriques (trait plein) pour quatre schémas de coordination de l'ATP.

Les intensités théoriques ont été calculées à l'aide de la formule de Debye :

$$i(s)_{\mathrm{th}} = \sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \frac{\sin(r_{ij} s)}{r_{ij} s}.$$

La courbe $F(r)_{\mathrm{th}}$ est obtenue par inversion de Fourier selon l'expression

$$F(r)_{\mathrm{th}} = 2r/\pi \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s.i(s)_{\mathrm{th}}.M(s).\sin(rs).ds.$$

La courbe expérimentale est trop compliquée pour qu'il soit raisonnable de tenter une attribution de pics. La résolution du problème structural passe donc par une comparaison systématique de la courbe expérimentale avec une série de courbes théoriques correspondant aux différents modèles envisageables pour le composé étudié.

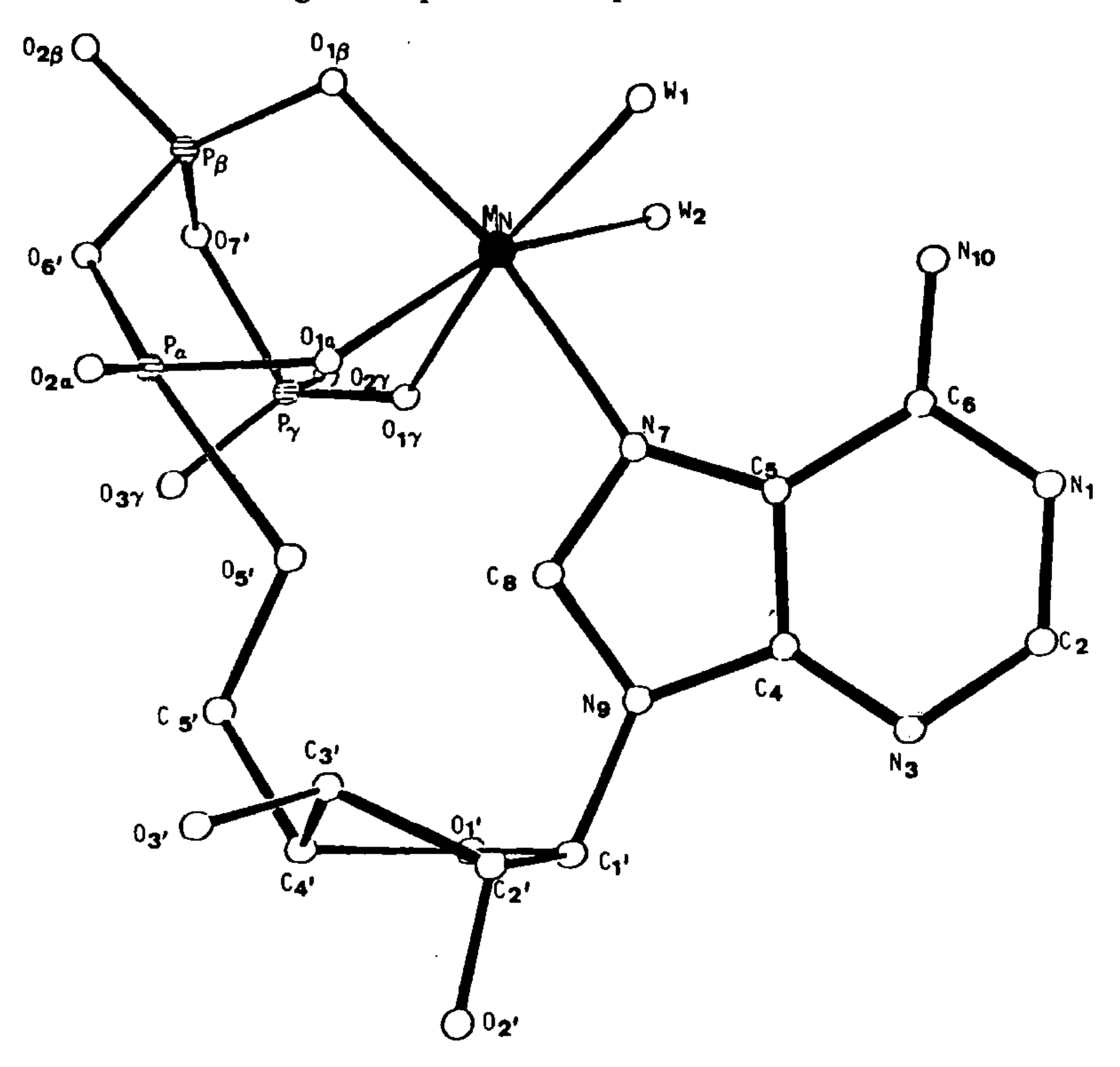


Fig. 2. — Structure proposée pour le complexe ATP-manganèse(II).

Le schéma de coordination est le facteur important de cette structure parce qu'il conditionne la conformation du coordinat ATP et son comportement dans les réactions enzymatiques. Les différents schémas potentiels ont donc été essayés successivement.

Un modèle du complexe a été défini en utilisant les angles et les longueurs de liaison observés dans l'ATP non complexé. La base purique a été supposée rigoureusement plane. La conformation twist C(3') *endo*-C(2') *exo* pour le cycle ribose a été choisie en raison de son apparition fréquente dans les complexes métalliques des nucléotides. L'atome de métal a été placé dans un environnement octaédrique. La molécule complexe a été définie par les coordonnées des atomes la constituant, coordonnées calculées dans un repère interne à la molécule.

La figure 1 montre les résultats obtenus pour quelques schémas de coordination parmi les plus plausibles, proposés à la suite d'études en solution. Les trois premières hypothèses (*fig.* 1 *a*, 1 *b*, 1 *c*), correspondant à une di- ou tricoordination de l'ATP, conduisent à une très mauvaise concordance des courbes théorique et expérimentale. Cette étude permet de retenir, sans ambiguïté, la solution présentée dans la figure 1 *d*, bien que des différences notables persistent entre courbes expérimentale et théorique. Elles sont dues, pour une part, au fait que la conformation du coordinat n'a pas été affinée; les interactions à longue distance ($r > 7$ Å), en particulier, sont très sensibles aux variations de conformation. Par ailleurs, les interactions intermoléculaires et les interactions molécule complexe-ions sodium n'ont pas été prises en compte.

Malgré ces approximations, cette étude permet de tirer la conclusion suivante : l'adénosine triphosphate est tétracoordonné à l'atome de manganèse par l'atome d'azote N (7) de la base purique et par un atome d'oxygène de chacun des trois groupes phosphate. L'environnement octaédrique du métal est complété par deux molécules d'eau (*fig.* 2). Ceci confirme le résultat obtenu par Kahn et coll. [6] sur la base d'une étude en solution et l'hypothèse émise par Sundaralingam [7] à la suite de considérations purement cristallographiques sur des structures de nucléotides monophosphate et de phosphates minéraux.

(*) Remise le 18 février 1980; acceptée après révision le 21 avril 1980.

[1] J. M. LOWENSTEIN, *Biochem. J.*, 70, 1958, p. 222-230.

[2] T. A. GLASSMAN, C. COOPER, L. W. HARRISON et T. J. SWIFT, *Biochem.*, 10, 1971, p. 843-851.

[3] P. E. AMSLER et H. SIGEL, *Eur. J. Biochem.*, 63, 1976, p. 569-581.

[4] A. MOSSET, *Étude d'interactions entre ions métalliques et constituants d'acide nucléiques* (*Thèse*, Toulouse, 1979).

[5] R. G. BHATTACHARYYA et I. BHADURI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1978, p. 733-738.

[6] T. M. M. KAHN et A. E. MARTELL, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 10-18.

[7] M. SUNDARALINGAM, *Biopolymers*, 7, 1969, p. 821-860.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.
associée à l'Université Paul-Sabatier,
205, *route de Narbonne*, 31400 *Toulouse*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de l'interaction SO_2-NiO monocristallin par diffraction d'électrons et spectroscopie d'électrons Auger*. Note (*) de **Alexis Steinbrunn, Paul Dumas** et **Jean-Claude Colson**, présentée par Paul Laffitte.

L'interaction de la surface (100) de l'oxyde de nickel NiO avec le dioxyde de soufre SO_2 a été étudiée par diffraction d'électrons lents DEL (LEED), d'électrons rapides DER (RHEED) et spectrométrie Auger. Dans des conditions normales, c'est-à-dire lorsque les molécules prédominent dans la phase gazeuse, il y a adsorption non dissociative désordonnée de SO_2 sur NiO. Lorsqu'il y a dissociation thermique des molécules gazeuses, l'adsorption préférentielle de soufre a été mise en évidence.

The (100) *surface interaction of nickel oxide* (*NiO*) *with sulfur dioxide* (SO_2) *was investigated by LEED, RHEED and Auger spectrometry. Under normal conditions i. e. when molecules prevail in the gaseous phase, disordered non-dissociative adsorption of SO_2 on NiO occurred. When thermal dissociation of the gas molecules occurred, sulfur preferential adsorption was evidenced.*

L'interaction entre le dioxyde de soufre et un oxyde métallique est un problème actuel qui intéresse tout particulièrement les métallurgistes qui traitent des problèmes de corrosion sèche des métaux et alliages par SO_2.

C'est la raison pour laquelle nous avons étudié les premiers stades de l'interaction entre NiO monocristallin et SO_2 en mettant en œuvre les techniques de diffraction d'électrons lents DEL (LEED), diffraction d'électrons rapides (40 keV) sous incidence rasante DER (RHEED) et d'analyse par spectroscopie d'électrons Auger (AES).

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — L'oxyde de nickel monocristallin préparé par la méthode de Verneuil (Cristal TEC, Grenoble) est soumis à un recuit à l'air à 1 100°C durant 15 jours, en vue de stabiliser sa population en défauts ponctuels et de minimiser son écart à la stœchiométrie. Les faces étudiées de type (100) sont obtenues par clivage sous ultra-vide [1] ($\simeq 10^{-10}$ Torr). Le chauffage en cours d'expérience est réalisé à l'aide d'un microfour à filament de tungstène fixé sur le porte échantillon ou par rayonnement en utilisant une ampoule de quartz solidaire d'un réflecteur parabolique placé dans l'enceinte. L'étude de l'interaction NiO-SO_2 a été effectuée *in situ* dans le domaine de températures 25-400°C sous basse pression : $10^{-8} < p\,SO_2 < 10^{-5}$ Torr.

PROPRIÉTÉS DE LA SURFACE (100) PROPRE DE NiO. — Les propriétés caractéristiques de la face (100) de NiO sont assez bien connues [2]. Du point de vue cristallographique la maille de surface est la maille carrée attendue de paramètre $a = b = 2{,}95$ Å, que nous avons observée par DEL et DER.

Les concentrations relatives superficielles en oxygène données par le rapport des amplitudes des pics Auger $h\mathrm{O}_{510}/h\mathrm{Ni}_{850}$ sont en moyenne égales à $1{,}5 \pm 0{,}1$ pour des échantillons recuits à 1100°C dans le cas particulier de nos conditions opératoires. $\mathrm{E}p \simeq 2\,000$ eV, $ip = 0{,}2$ mA.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — L'influence du mode de chauffage sur l'évolution du système ayant été mise en évidence, nous donnerons successivement les résultats obtenus dans l'un et l'autre cas.

A. *Chauffage de la surface de NiO* (100) *à l'aide du rayonnement polychromatique.* — L'exposition de la face (100) portée à 400°C en présence d'une atmosphère de SO_2 (10^{-6} Torr) durant 10 mn entraîne une modification de la composition chimique de la surface de l'oxyde. En effet l'analyse Auger réalisée à l'ambiante après trempe détecte le pic

caractéristique du soufre L_{23} VV (150 eV). L'étude de l'évolution des hauteurs de pics Auger du soufre S (L_{23} VV; 150 eV) et l'oxygène O (KL_{23} L_{23} : 510 eV) obtenus sur la fonction de distribution énergétique dérivée : $dN(E)/dE = f(E)$ en fonction de différents traitements isothermes de durées identiques, mais réalisés à des pressions différentes, montre que les concentrations relatives superficielles en S et O augmentent de manière concomitante (tableau). On constate qu'après exposition à SO_2, la concentration relative superficielle en O est supérieure à celle habituellement observée avec une surface (100) de NiO « propre ». De plus, la concentration relative superficielle en soufre ne varie pas indépendamment de celle de l'oxygène.

TABLEAU

Évolution des rapports d'amplitude de pics Auger avec la pression (SO_2) et le mode de chauffage pour des expositions de 10 mn.

Chauffage par rayonnement (400°C)			Chauffage par microfour (400°C)		
Pression (Torr)	$\frac{hS_{150}}{hNi_{850}}$ Auger	$\frac{hO_{510}}{hNi_{850}}$ Auger	Pression (Torr)	$\frac{hS_{150}}{hNi_{850}}$ Auger	$\frac{hO_{510}}{hNi_{850}}$ Auger
10^{-6}	0,7±0,1	1,5±0,1	10^{-8}	0,9±0,1	1,2±0,1
10^{-5}	1,4±0,1	2,2±0,1	10^{-6}	1,3±0,1	1,1±0,1

L'ensemble de ces observations permet de supposer qu'une partie des molécules de dioxyde de soufre s'adsorbe à la surface de l'oxyde de nickel sans se dissocier.

Du point de vue cristallographique la face (100) de NiO ne semble pas affectée par les différentes expositions à SO_2. En effet, avec les deux types de diffraction utilisés, la présence d'une couche ordonnée de molécules ou d'atomes étrangers à la surface de l'oxyde donne lieu à des phénomènes de diffraction supplémentaires.

Bien que l'analyse Auger détecte la présence d'éléments étrangers à la surface de l'oxyde, les diffractogrammes DEL et DER obtenus après exposition à SO_2 présentent les taches et les lignes de diffraction caractéristiques du substrat sans qu'apparaissent de phénomènes de diffraction supplémentaires. Nous avons noté cependant une légère augmentation du fond continu en DEL, ainsi qu'une importante diminution « du seuil de charge » de l'échantillon (de moitié) correspondant à une augmentation de la conductivité électrique superficielle de l'échantillon. Les lignes et les bandes de Kikuchi des diffractogrammes DER sont elles aussi sensiblement modifiées.

Ces observations permettent de penser que le substrat est faiblement perturbé, aux perturbations électriques près, par la présence d'un adsorbat distribué de façon aléatoire sur la surface.

B. *Chauffage de l'échantillon à l'aide d'un microfour à filament de tungstène.* — Cette seconde série d'expériences a été conduite en utilisant comme mode de chauffage le microfour à filament de tungstène.

L'évolution des concentrations relatives superficielles en S et O déterminées par l'analyse Auger est différente de celle observée précédemment notamment pour des expositions de SO_2 sous une même pression (10^{-6} Torr).

Les concentrations superficielles en oxygène restent systématiquement inférieures aux concentrations mesurées dans le premier cas. En outre un chauffage prolongé sous ultra-vide

n'entraîne pas de diminution des concentrations relatives superficielles en S et O, le signal du soufre ayant plutôt tendance à augmenter légèrement (15 %).

L'analyse structurale de la surface par DEL et DER détecte la présence d'une couche ordonnée grâce à l'existence de phénomènes de diffraction supplémentaires, notamment en DER pour des concentrations superficielles en soufre relativement faibles ($S/Ni \simeq 0,5$).

Les lignes de diffraction supplémentaires ne présentent pas de modulation d'intensités caractéristiques d'une diffraction prenant naissance dans une phase tridimensionnelle. L'intensité de celles-ci augmente avec la concentration superficielle en soufre. Les diffractogrammes d'électrons lents (DEL) ne présentent pas de taches supplémentaires, seul le fond continu augmente ainsi que la taille des taches de substrat. Cette différence de sensibilité entre les deux techniques de diffraction s'explique à partir de considérations sur la longueur de la zone de cohérence qui est nettement plus petite pour la DEL que pour la DER [3]. En outre nous avons noté ici une augmentation importante du « seuil de charge » de l'échantillon sous observation DEL correspondant à une diminution de la conductivité électrique superficielle de l'oxyde, ce qui est fondamentalement différent du cas précédent.

L'interprétation des diffractogrammes DER conduit au modèle de structure superficielle que nous avons proposé dans le cas de l'interaction H_2S-NiO où le rôle prépondérant du soufre a été mis en évidence [2]. Cette structure se décrit par un arrangement hexagonal d'ions soufre analogue à celui du plan basal (0001) de NiS.

Discussion. — Les résultats obtenus en l'absence de tout filament incandescent permettent de penser que la molécule de dioxyde de soufre SO_2 s'adsorbe de façon réversible sans conduire à une structure d'adsorption sur la face (100) de NiO. Par contre, dans le cas contraire, la présence d'une couche ordonnée quasi bidimensionnelle a été mise en évidence pour des concentrations relatives superficielles en soufre aussi faibles que 0,5.

Les conditions opératoires mises en œuvre au cours de l'exposition de la face (100) de NiO à de faibles pressions de SO_2 peuvent donc modifier la nature des espèces actives au niveau de la surface de l'oxyde :

— lorsque la présence d'une phase gazeuse normale, composée principalement de molécules de SO_2 est favorisée, il y a adsorption réversible non dissociative désordonnée de SO_2;

— lorsque la présence d'une phase gazeuse complexe provenant de la prédissociation de SO_2 sur le filament de tungstène incandescent est favorisée, le rôle du soufre devient prépondérant. Une couche superficielle ordonnée « quasi bidimensionnelle » stable dans tout le domaine de T (25-300°C) est détectée. L'espèce active est alors le soufre et non SO_2.

Ces résultats sont parfaitement en accord avec ce que l'on pouvait prévoir à partir des données thermodynamiquement relatives à ce système.

(*) Remise le 17 mars 1980, acceptée le 5 mai 1980.

[1] B. Dupoisson, P. Dumas, A. Steinbrunn et J. C. Colson, *J. Phys. E.* (*Sc. Inst.*), 9, 1976, p. 266.
[2] A. Steinbrunn, *Thèse d'État*, Dijon, 1979.
[3] P. Delescluse, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Paris-VI, 1979.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Mirande, B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex.*

CATALYSE. — *Activité dans l'hydrogénation du benzène du catalyseur issu de la réduction du molybdate de nickel hydraté*. Note (*) de **Marcel Astier, Alain Bertrand** et **Stanislas Jean Teichner,** présentée par Jacques Bénard.

Le molybdate de nickel hydraté MoO_3, NiO, 2 H_2O a été préparé comme précurseur du catalyseur nickel-dioxyde de molybdène (Ni/MoO_2). Après réduction de ce composé par hydrogène à une température supérieure à 250°C le solide résultant est actif dans l'hydrogénation du benzène en cyclohexane à 100°C. Le diagramme de diffraction X du catalyseur réduit montre la présence du composé intermétallique $MoNi_4$ qui pourrait constituer la phase catalytique encore plus active que le nickel métallique.

Hydrated nickel molybdate MoO_3, NiO, 2 H_2O has been prepared as a precursor of a catalyst nickel-molybdenum dioxide (Ni/MoO_2). After reduction of this compound in hydrogen at a temperature higher than 250°C the resulting solid is active in the hydrogenation of benzene into cyclohexane at 100°C. X-rays diffraction diagram shows the presence of an intermetallic phase still more active than the metallic nickel.

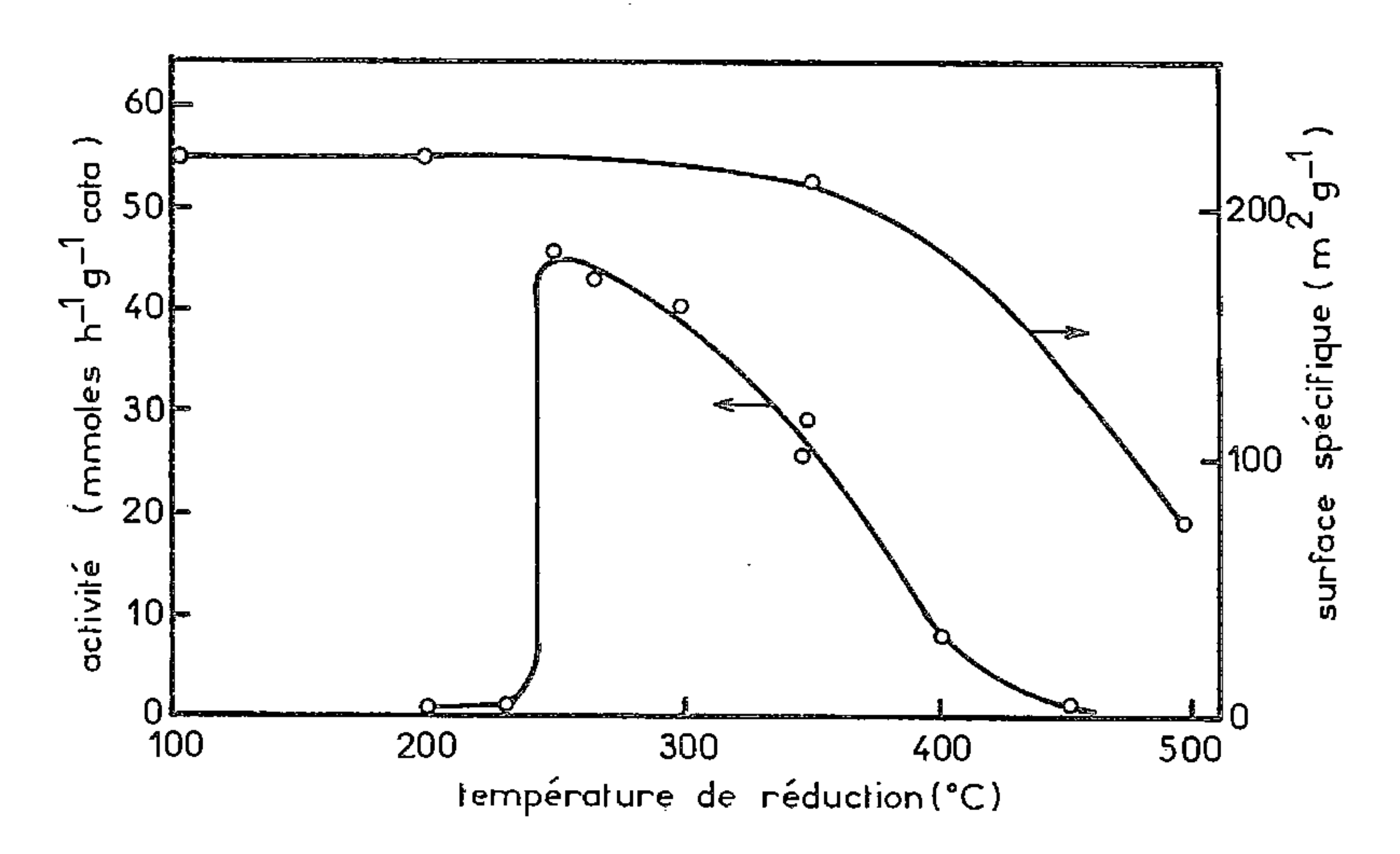
Dans une étude antérieure [1] nous avons mis en évidence une activité catalytique hydrogénante, particulièrement élevée, du nickel métallique supporté par le dioxyde de molybdène (Ni/MoO_2). Ce type de catalyseur était constitué par du nickel Mond, phase métallique peu divisée ($S = 1\ m^2/g$), déposé sur l'aérogel de dioxyde de molybdène formant la phase très divisée ($S = 80$ à $140\ m^2/g$). Or, dans un travail plus ancien [2], l'un de nous a montré qu'il était possible d'obtenir du nickel métallique très divisé supporté par l'alumine, en faisant appel comme précurseur à un aluminate de nickel hydraté, Al_2O_3, 2 NiO, 8 H_2O qui, réduit sous hydrogène, fournit le catalyseur Ni/Al_2O_3.

Aussi avons-nous imaginé de nous adresser à un molybdate de nickel hydraté comme précurseur du catalyseur Ni/MoO_2 pour lequel le degré de dispersion du nickel serait plus élevé que celui qui est réalisé en partant du nickel Mond. Le test d'activité catalytique a été, comme précédemment [1], l'hydrogénation du benzène en cyclohexane à 100°C (sélectivité 100 %).

La méthode utilisée pour synthétiser le molybdate de nickel hydraté est très voisine de celle imaginée antérieurement pour préparer l'aluminate de nickel hydraté [3]. La solution aqueuse de départ contient du molybdate d'ammonium et du nitrate de nickel dans des proportions correspondent au rapport Ni/Mo = 1. Cette solution est additionnée d'une quantité juste suffisante d'ammoniaque à 25 % pour provoquer d'abord la précipitation de l'hydroxyde de nickel puis sa redissolution sous forme de complexe ammoniacal. L'ammoniac gazeux est ensuite éliminé de cette solution par ébullition de celle-ci ce qui conduit à la précipitation du molybdate de nickel hydraté qui, lavé, filtré et séché sous vide à 110°C accuse une composition MoO_3, NiO, 2 H_2O ou MoO_4Ni, 2 H_2O et une surface spécifique de $224\ m^2/g$. Son diagramme de diffraction des rayons X correspond à celui obtenu par Corbet et coll. [4] et attribué par ces auteurs à un molybdate de nickel, de composition MoO_3, y NiO, z H_2O, ε NH_3, avec $1 < y < 2$. Le molybdate de nickel hydraté, obtenu dans ce travail, se transforme par calcination dans l'air à 900°C en molybdate de nickel anhydre $NiMoO_4$, facilement identifié par son spectre des rayons X.

L'activité catalytique dans l'hydrogénation du benzène à 100°C a été mesurée dans un réacteur dynamique différentiel [1] après réduction du précurseur sous hydrogène pendant 2 h 30 mn à différentes températures. La figure montre que le solide ne manifeste aucune activité catalytique tant que la température de réduction reste inférieure à 250°C. Au-delà de ce seuil l'activité catalytique (en millimoles de C_6H_{12} formé, par heure et par gramme de

catalyseur) est immédiatement maximale et décroît ensuite avec l'élévation de la température de réduction. La même figure montre également l'évolution de la surface spécifique à l'issue de la réduction, sauf pour le premier point qui est représentatif de la surface spécifique du molybdate de nickel hydraté initial. L'activité catalytique est très stable dans le temps. C'est ainsi, par exemple, qu'aucune variation de l'activité n'a été constatée après plusieurs heures de fonctionnement continu du catalyseur réduit à 350°C. D'autre part, lorsque la durée du traitement réducteur excède 2 h 30 mn l'activité catalytique est réduite d'autant plus que cette durée est plus longue. Ce comportement ainsi que la baisse de l'activité avec l'augmentation de la température de réduction pour une même durée du traitement réducteur (2 h 30 mn, *fig.*) peuvent être attribués à la diminution de la surface active du catalyseur que reflète imparfaitement la diminution de la surface globale (*fig.*).



Activité dans l'hydrogénation du benzène à 100°C
(pression de benzène 60 Torr, pression d'hydrogène 700 Torr).

Il importe ainsi de déterminer la nature de la surface active. La réduction du molybdate de nickel hydraté a été étudiée par diffraction des rayons X en chambre chauffante sous atmosphère d'hydrogène. Le système de raies observé sur le solide précurseur n'évolue pas jusqu'à 250°C environ. A partir de ce seuil les raies du molybdate de nickel hydraté disparaissent pour laisser la place à un système de raies larges et diffuses qui ne peuvent être attribuées qu'au composé intermétallique $MoNi_4$ et à l'oxyde NiO, en l'absence de raies du nickel métallique. La phase $MoNi_4$ a, par ailleurs, été signalée comme étant formée lors de la réduction du molybdate de nickel anhydre [5].

Une comparaison avec l'activité catalytique dans l'hydrogénation du benzène à 100°C du nickel Mond facilite l'identification de la nature de la phase active du catalyseur résultant de la réduction du molybdate de nickel hydraté. En effet, l'activité de ce catalyseur à 100°C dans la formation du cyclohexane est de l'ordre de 45 mmoles.h^{-1} par gramme de catalyseur (*fig.*). En admettant que tout le nickel initialement présent dans le précurseur est ramené à l'état métallique par la réduction l'activité par gramme de nickel serait de 190 mmoles.h^{-1}. Dans le cas du nickel Mond qui présente une surface spécifique de 1 m^2/g l'activité catalytique à 100°C est de 0,58 mmoles.h^{-1} par gramme de nickel [1]. Compte tenu de la surface spécifique du nickel Mond le nombre de rotations correspondant est de 22 molécules de cyclohexane formé par heure et par atome de nickel accessible (à la surface des cristallites

de nickel). Puisque l'hydrogénation du benzène est une réaction insensible à la structure du catalyseur (ou à la dispersion du métal) [6] l'activité du catalyseur issu du molybdate de nickel hydraté (190 mmoles. h^{-1}. g Ni^{-1}) traduirait une surface de nickel de 330 m^2/g Ni en admettant la conservation du même nombre de rotations que pour le nickel Mond. Cette valeur constitue une limite inférieure car tout le nickel n'est pas réduit (raies X dues à NiO) alors que l'activité hydrogénante de MoO_2 est nulle [1]. Or, les surfaces de nickel métallique qu'il est possible de former par la réduction d'un composé de nickel, tel que l'aluminate de nickel hydraté, n'excèdent jamais 100 m^2/g Ni environ. Mais d'autre part la présence du nickel métallique n'a pas été détectée dans le catalyseur réduit. A sa place la diffraction X montre la présence du composé $NoMi_4$ et NiO non réduit. Force est donc d'admettre que l'activité très élevée du catalyseur Ni/MoO_2 n'est pas due au nickel métallique mais au composé $MoNi_4$.

Si la surface spécifique de ce constituant du catalyseur est inférieure à 330 m^2/g Ni, ce qui est très probable, son activité élevée doit résulter du fait que le nombre de rotations relatif à ce composé est plus élevé que celui caractérisant le nickel. Ce facteur multiplicatif pourrait être de l'ordre de 6 comme nous l'avons montré dans le cas du nickel Mond supporté par MoO_2 [1]. Ainsi l'ensemble de ces considérations tend à montrer que la phase active dans l'hydrogénation du benzène des catalyseurs issus de la réduction sous hydrogène du molybdate de nickel hydraté pourrait être non pas le nickel mais le composé intermétallique $MoNi_4$ dont l'activité hydrogénante s'avère plus élevée que celle du nickel.

(*) Remise le 14 avril 1980, acceptée le 5 mai 1980.

[1] M. Astier, A. Bertrand et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

[2] J. L. Bousquet, P. C. Gravelle et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2229; J. L. Bousquet et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2963; J. L. Bousquet et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3687.

[3] A. Merlin, B. Imelik et S. J. Teichner, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 353.

[4] F. Corbet, R. Stefani, J. C. Merlin et Ch. Eyraud, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1696.

[5] G. A. Tsignidos et W. W. Swanson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17, 1978, p. 208.

[6] M. Boudart, *Adv. Catalysis*, 20, 1969, p. 153.

Laboratoire de Catalyse appliquée
et Cinétique hétérogène de l'Université Claude-Bernard (Lyon I)
associé au C.N.R.S. (L.A. n° 231),
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69622 *Villeurbanne Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Évolutions structurales dans le système PbF_2-SnF_2*. Note (*) de **Gilles Perez, William Granier** et **Serge Vilminot**, transmise par Paul Hagenmuller.

Les solutions solides $Pb_xSn_{1-x}F_2$ présentent divers types structuraux en fonction de la valeur de x. On observe une évolution d'une structure totalement désordonnée pour les compositions riches en plomb vers une structure ordonnée pour $x=0,5$.

The $Pb_xSn_{1-x}F_2$ solid solutions exhibit various structural types following the x value. One observes an evolution from a completely disordered structure for the phases with a high lead content to an ordered structure for $x=0.5$.

$PbSnF_4$ présente une conductivité ionique élevée [1]. Par ailleurs, l'étude physico-chimique [2] montre pour ce composé l'existence de nombreuses variétés allotropiques. Nous avons complété ce travail par l'étude des phases existant à l'ambiante dans le système PbF_2-SnF_2.

Partie expérimentale. — Les préparations sont conduites en tube d'or scellé à partir du mélange des fluorures $PbF_2\alpha$ et $SnF_2\alpha$. Afin que la réaction soit totale, suivant les proportions relatives des deux fluorures, les températures de chauffe varient entre 250 et 350°C pour des temps de réaction allant de 2 à 12 h. Pour chaque échantillon, nous avons procédé à un refroidissement lent et à une trempe à 20°C. Les phases obtenues sont ensuite caractérisées par leur diagramme de diffraction des rayonx X.

Caractérisation des phases $Pb_xSn_{1-x}F_2$. — 1. $0,70 < x < \leqq 1$ (refroidissement lent ou trempe à partir de 350°C). — Le diagramme de poudre obtenu est caractéristique d'une structure de type fluorine. Pour les phases les plus riches en plomb, on obtient donc une solution cubique en accord avec une précédente publication [3]. La limite de la solution solide se situe vers $x=0,73$.

2. $0,55 < x \leqq 0,70$ (refroidissement lent ou trempe à partir de 350°C). — Les diagrammes de poudre obtenus pour ces compositions ont une allure analogue à celui de la phase de type β' de $PbSnF_4$ [2]. Cependant, en fonction de x, on obtient deux types différents de solutions solides caractérisées par les valeurs du paramètre c :

$c \simeq 105$ Å pour $0,67 \leqq x \leqq 0,70$;

$c \simeq$ 81 Å pour $0,55 < x < 0,67$.

Les conditions d'extinction observées sur les diagrammes de poudre correspondent au groupe d'espace $I\,4_1/acd$. Le tableau rassemble les caractéristiques cristallographiques pour trois compositions particulières.

3. $0,45 \leqq x \leqq 0,55$ (trempe et refroidissement lent). — Dans ce domaine de composition, les phases de type $Pb_xSn_{1-x}F_2$ ont un comportement analogue à celui observé pour $PbSnF_4$:

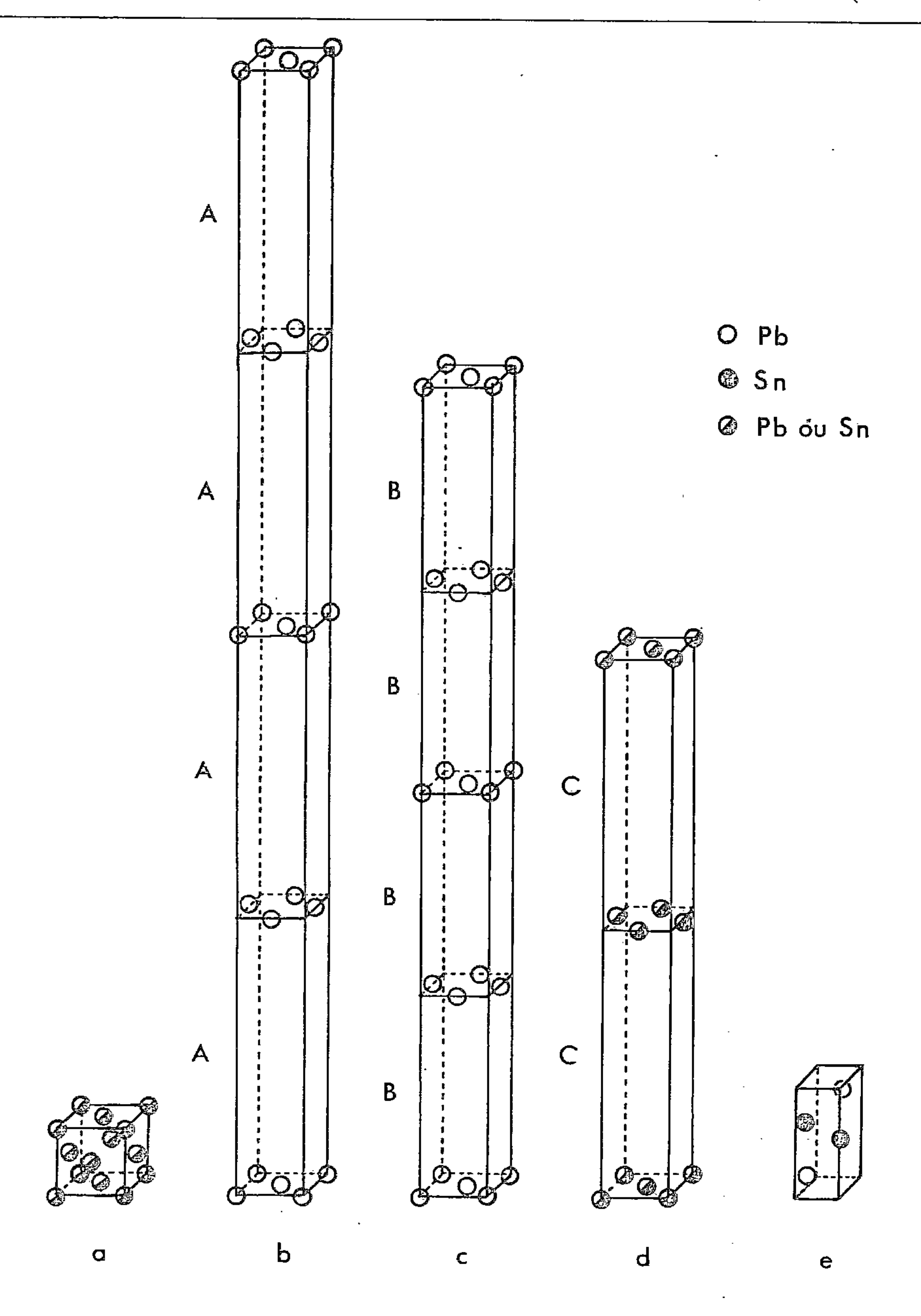
— phase de type β' (quadratique, $P\,4_2/n$ ou $P\,4_2/nnm$) obtenue par trempe à partir de 350°C (tableau);

— phase de type β obtenue par trempe à partir de 250°C;

— phase de type α' obtenue par refroidissement lent à partir de 250°C.

Il apparaît que $PbSnF_4$ n'est qu'une composition particulière des solutions solides $Pb_xSn_{1-x}F_2$.

Il est à noter que l'on ne retrouve pas la forme α obtenue en solution. Ceci est dû à la non-réversibilité de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, le refroidissement de la forme β conduisant à la forme α' [2].



4. $x<0{,}45$. — Les diagrammes de poudre obtenus révèlent la présence de la solution solide limite $Pb_{0,45}Sn_{0,55}F_2$ mélangée à SnF_2.

Évolution structurale. — La considération des groupes d'espace des différentes phases $Pb_xSn_{1-x}F_2$ et la connaissance de l'arrangement cationique dans $PbSnF_4$ [4] nous ont permis d'envisager une hypothèse structurale pour toutes ces phases.

Les solutions solides cubiques sont caractérisées par une répartition statistique des atomes de plomb et d'étain (*fig.*, *a*).

Pour les phases de groupe d'espace $I\,4_1/acd$, la condition supplémentaire ($hkl: l=2n$; $2k+l=4n$) conduit à placer les atomes lourds dans les positions $8a$, $8b$ ou $16d$. L'occupation simultanée des sites $8a$ et $8b$ n'est pas possible à cause des distances trop

TABLEAU

Paramètres de maille des phases $Pb_xSn_{1-x}F_2$ obtenues par trempe à partir de 350°C

Paramètres	x: 0,7	0,65	0,60	0,55	0,50	0,45
Système	Quadratique					
Groupe d'espace	$I\,4_1/acd$			$P\,4_2/n$ ou $P\,4_2/nnm$		
a (Å)	5,923(4)	5,947(4)	5,962(4)	5,966(2)	5,970(2)	5,971(2)
c (Å)	105,87(2)	81,42(4)	80,54(2)	51,53(2)	51,51(2)	51,59(2)
V (Å³)	3 714(6)	2 879(5)	2 863(5)	1 834(3)	1 836(3)	1 839(3)
Z	36	28	28	18	18	18

courtes entre ces positions. Du fait de la stoechiométrie, nous avons occupé les sites 8 *a* uniquement par le plomb, les sites 16 *d* contenant statistiquement le plomb et l'étain. On obtient l'empilement cationique représenté sur les figures *b* et *c*.

Pour des compositions proches de $PbSnF_4$, les phases adoptent les groupes d'espace $P\,4_2/n$ ou $P\,4_2/nnm$. La condition supplémentaire $[hkl: h+k, k+l, (l+h)=2n]$ impose la présence d'atomes lourds à l'origine. Du fait de la composition de ces phases contenant à peu près le même nombre d'atomes de plomb et d'étain, il est nécessaire d'inverser la répartition par rapport aux phases de groupe d'espace $I\,4_1/acd$. Le modèle obtenu est représenté à la figure *d*.

Pour les phases de type β, l'ordre est maximal et on doit retrouver la séquence PbPbSnSn comme dans la forme α [4].

CONCLUSION. — Il existe entre PbF_2 et $Pb_{0,45}Sn_{0,65}F_2$ plusieurs types structuraux qui mettent en évidence le passage d'une structure cationique totalement désordonnée vers une structure ordonnée. Des mesures de conductivité sont en cours pour dégager les corrélations existant entre structure et mobilité de l'ion F^-.

Le C.N.R.S. (A.T.P., Matériaux, 1978) a apporté à ce travail une aide matérielle.

(*) Remise le 5 mai 1980.

[1] J. M. REAU, C. LUCAT, J. PORTIER, P. HAGENMULLER, L. COT et S. VILMINOT, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 877-882.

[2] G. PEREZ, S. VILMINOT, W. GRANIER, L. COT, C. LUCAT, J. M. REAU, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, mai 80 (à paraître).

[3] C. LUCAT, A. RHANDOUR, L. COT et J. M. REAU, *Solid State Commun.*, 32, 1979, p. 167-169.

[4] G. PEREZ, S. VILMINOT, W. GRANIER et L. COT, *Cryst. Struct. Commun.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale appliquée, Chimie des Matériaux, Équipe de l'E.R.A., n° 314,
École nationale supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École-Normale*, 34075 *Montpellier Cedex*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Deux nouveaux oxyfluoroniobates de potassium.* Note (*) de **Ali Boukhari, Jean-Pierre Chaminade, Marcus Vlasse** et **Michel Pouchard**, transmise par Paul Hagenmuller.

Deux nouveaux oxyfluoroniobates, $K_6Nb_{6.5}O_{14.5}F_{9.5}$ et $K_{12}Nb_{15.5}O_{35.5}F_{18.5}$ se sont avérés isotypes des phases correspondantes du tantale. La symétrie est hexagonale, le groupe spatial $P\bar{6}$, les paramètres respectifs sont : $a = 13{,}126(8)$ Å, $c = 3{,}883(5)$ Å et $a = 19{,}26(1)$ Å, $c = 3{,}873(7)$ Å.

Two new oxide fluorides $K_6Nb_{6.5}O_{14.5}F_{9.5}$ and $K_{12}Nb_{15.5}O_{35.5}F_{18.5}$ are isotypic with the homologous tantalum phases. They have a hexagonal symmetry with space group $P\bar{6}$ and parameters $a = 13.126(8)$ Å, $c = 3.883(5)$ Å *and* $a = 19.26(1)$ Å, $c = 3{,}873(7)$ Å *respectively.*

L'étude des systèmes pseudo-quaternaires A^I-M^V-O, F (A = Li, Na, K, Ag; M = Nb, Ta) a permis de mettre en évidence de nombreuses phases inédites ([1]-[10]). Deux nouveaux oxyfluoroniobates ont été isolés : $K_6Nb_{6,5}O_{14,5}F_{9,5}$ et $K_{12}Nb_{15,5}O_{35,5}F_{18,5}$ ont été identifiés par isotypie avec leurs homologues du tantale, dont l'analyse structurale sur monocristal avait fait précédemment l'objet d'une étude complète ([9], [10], [11]).

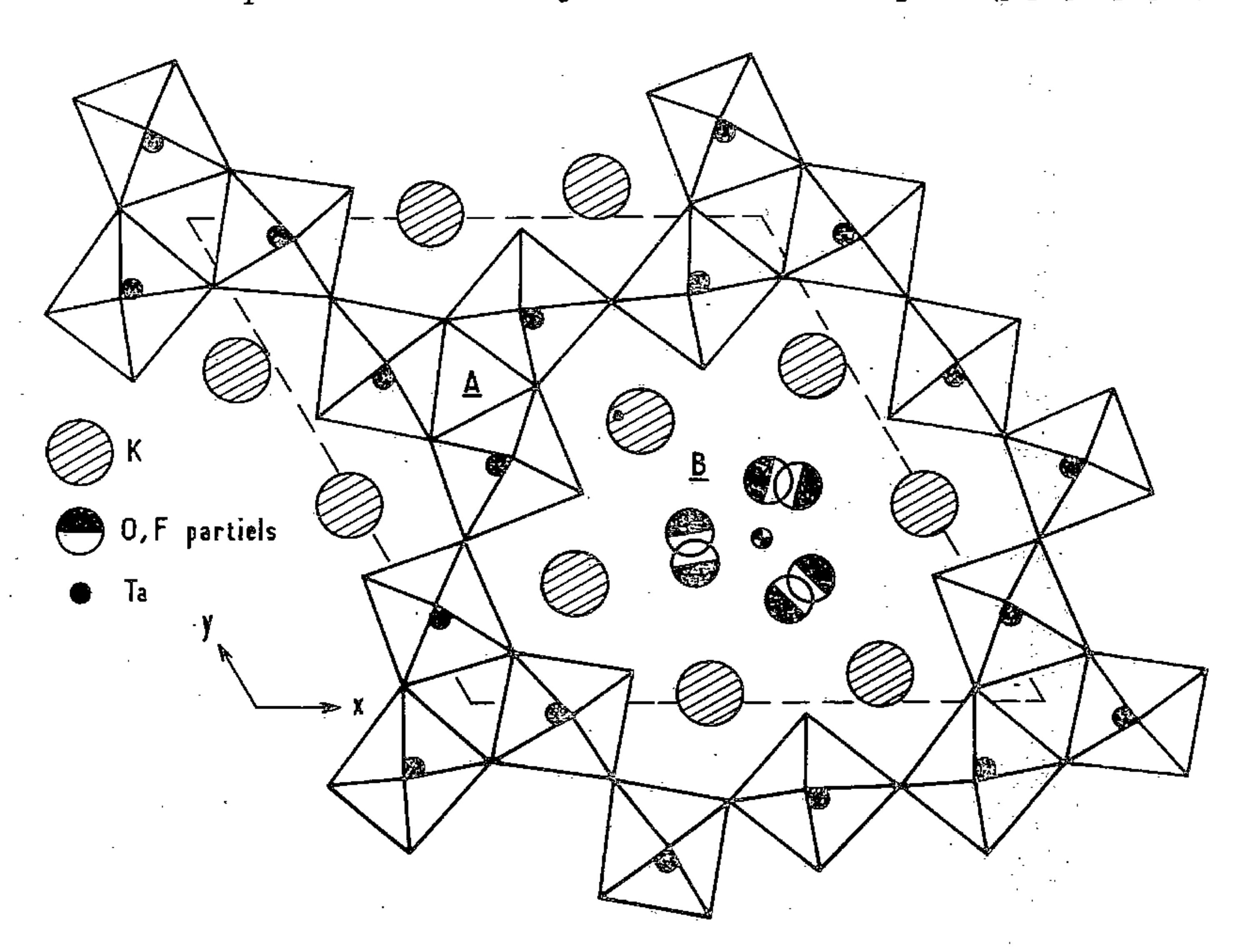


Fig. 1. — Projection de la structure sur le plan (001) de la phase homologue du tantale $K_6Ta_{6,5}O_{14,5}F_{9,5}$.

SYNTHÈSE DES PHASES. — Les deux composés ont été préparés par réaction en phase solide à partir de mélanges stœchiométriques d'heptafluoroniobate K_2NbF_7 (Alpha Products), de pentoxyde Nb_2O_5 (Schuchardt) et de niobate de potassium $KNbO_3$, en atmosphère anhydre. Ce dernier était obtenu à 900°C après chauffe de 12 h d'un mélange de Nb_2O_5 et K_2CO_3 (Merck suprapur), préalablement désséché à 500°C. Les synthèses sont effectuées en tubes d'or après dégazage à 150°C sous vide dynamique et introduction d'oxygène sec. Les tubes sont portés graduellement à 550°C pour $K_6Nb_{6,5}O_{14,5}F_{9,5}$ et à 850°C pour $K_{12}Nb_{15,5}O_{35,5}F_{18,5}$. Ces traitements thermiques sont suivis d'une trempe à l'eau.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les paramètres cristallins des deux phases obtenues sont affinés à partir des données des spectres de poudre (CuK_{α_1}, $\lambda = 1{,}540\,5$ Å) en utilisant le germanium de haute pureté comme étalon interne.

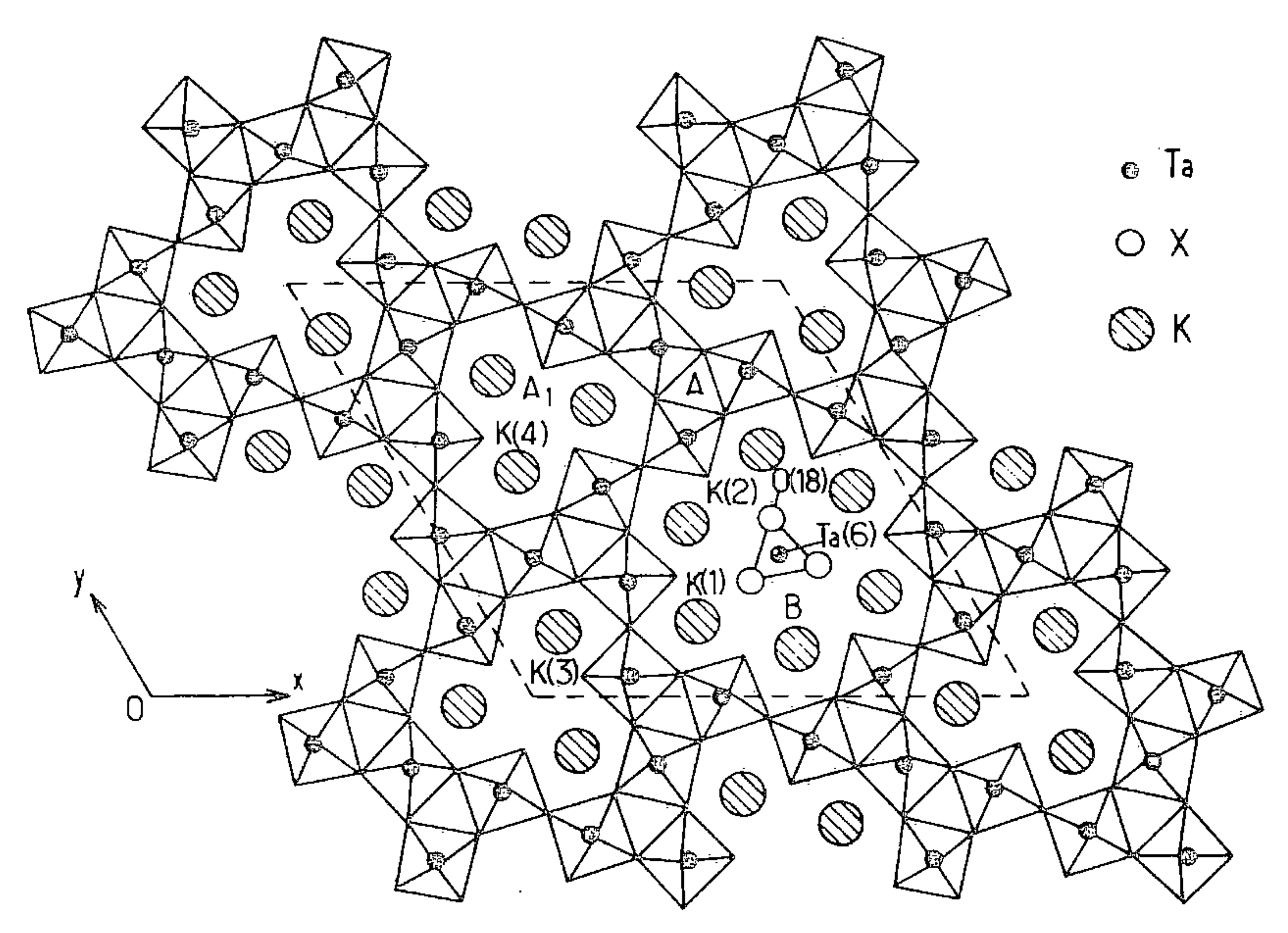


Fig. 2. — Projection de la structure de la phase homologue du tantale $K_{12}Ta_{15,5}O_{35,5}F_{18,5}$ sur le plan (001).

Une étude sur monocristaux montre que les deux phases cristallisent dans le système hexagonal. Les groupes d'espace possibles sont P 6, P 6/*m* ou P $\bar{6}$. Le groupe P $\bar{6}$ est le plus probable si on tient compte de l'analogie avec les phases homologues du tantale qui ont fait l'objet antérieurement d'une étude complète sur monocristal ([9]-[11]).

L'examen des spectres de poudre laisse apparaître une grande similitude également avec ceux des composés homologues du tantale.

TABLEAU I

Phase	Paramètres cristallins (Å)	Groupes d'espace	ρ_{obs} (g/cm³) (±0,05)	ρ_{calc} (g/cm³)
$K_6Nb_{6,5}O_{14,5}F_{9,5}$	$a=b=13{,}126(8)$; $c=3{,}883(5)$	P$\bar{6}$, P6, P6/*m*	3,65	3,60
$K_6Ta_{6,5}O_{14,5}F_{9,5}$	$a=b=13{,}109(7)$; $c=3{,}880(7)$	P$\bar{6}$	5,27	5,24
$K_{12}Nb_{15,5}O_{35,5}F_{18,5}$	$a=b=19{,}26(1)$; $c=3{,}873(7)$	P$\bar{6}$, P6, P6/*m*	3,73	3,77
$K_{12}Ta_{15,5}O_{35,5}F_{18,5}$	$a=b=19{,}32(1)$; $c=3{,}878(8)$	P$\bar{6}$	5,57	5,55

Le tableau rassemble les paramètres cristallins de nos phases mis en parallèle avec ceux relatifs aux oxyfluorotantalates. Les figures 1 et 2 schématisent leur réseau. Comme dans le cas du tantale, ces phases sont susceptibles de présenter un large domaine d'existence.

(*) Remise le 5 mai 1980.

[1] J. P. Chaminade, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Bordeaux-I, 1974.
[2] M. Vlasse, J. P. Chaminade et M. Pouchard, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 117.
[3] M. Vlasse, J. P. Chaminade, J. C. Massies et M. Pouchard, *J. Solid State Chem.*, 12, 1975, p. 102.
[4] M. Vlasse, J. P. Chaminade et M. Pouchard, *Bull. Soc. fr. Minéral. Crystallogr.*, 99, 1976, p. 3.
[5] M. Vlasse, J. P. Chaminade, M. Saux et M. Pouchard, *Rev. Chim. minér.*, 14, 1977, p. 429.
[6] J. P. Chaminade, M. Vlasse, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1791.
[7] A. Boukhari, J. P. Chaminade, M. Pouchard et M. Vlasse, *Acta Cryst.*, B 36, 1980, p. 237.
[8] A. Boukhari, J. P. Chaminade, M. Vlasse et M. Pouchard, *Acta Cryst.*, B 35, 1979, p. 1983.
[9] M. Vlasse, A. Boukhari, J. P. Chaminade et M. Pouchard, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1978, p. 101.
[10] A. Boukhari, J. P. Chaminade, M. Pouchard et M. Vlasse, *Acta Cryst.*, B 35, 1979, p. 2518.
[11] A. Boukhari, *Thèse 3e Cycle*, Université de Bordeaux-I, 1978.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Synthèse de nouveaux α-déhydro α-aminoesters par isomérisation de β-déhydro α-aminoesters.* Note (*) de **Mireille Bourhis, René Golse** et **Jean-Jacques Bosc,** transmise par Raymond Calas.

La première synthèse d'α-aminoesters β-insaturés à fonction amine tertiaire a été réalisée par voie organométallique. Elle est à l'origine d'une nouvelle méthode d'obtention d'α-aminoesters α-insaturés. Certains de ces composés étaient inaccessibles par d'autres techniques.

Organometallic synthesis, which is the only way to prepare β-unsaturated α-aminoesters with a tertiary amine function, allows a new method in order to obtain α-unsaturated α-aminoesters. Some new compounds are described.

Des α-déhydro α-aminoesters à fonction amine tertiaire ont été obtenus [1] par action d'un aldéhyde sur un α-aminoester saturé en présence d'hydrure de sodium

$$R_2N-CH_2-CO_2R+R'-CHO \xrightarrow{NaH} R'-CH=C\begin{cases} CO_2R \\ NR_2 \end{cases}.$$

Une autre technique [2] fait intervenir un phosphonate d'α-aminoester

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-CH(NR_2)-CO_2C_2H_5 + R'-CHO \rightarrow R'-CH=C\begin{cases} CO_2C_2H_5 \\ NR_2 \end{cases}.$$

Dans les deux cas, c'est un α-déhydro α-aminoester à carbone β tertiaire qui est formé. Ces deux méthodes ne permettent pas d'accéder aux α-déhydro α-aminoesters à carbone β quaternaire. Par contre, l'obtention récente [3] de composés nouveaux, les β-déhydro α-aminoesters à fonction amine tertiaire rend possible la synthèse de ces molécules. En outre, elle constitue une voie d'accès simple au stéréoisomère Z pur des α-déhydro α-aminoesters à carbone β-tertiaire. Une série de molécules nouvelles a ainsi pu être décrite.

Les organozinciques vinyliques réagissent sur le méthoxydiéthylaminoacétate de méthyle selon

$$(R-CH=CH)_2Zn + \begin{matrix} CH_3O \\ (C_2H_5)_2N \end{matrix}\!\!>CH-CO_2CH_3 \rightarrow \begin{matrix} R-CH=CH \\ (C_2H_5)_2N \end{matrix}\!\!>CH-CO_2CH_3.$$

Toutefois, lorsque $R=H$, ce n'est pas le produit attendu qu'on isole; une migration de la double liaison se produit, attribuable à la basicité du milieu

$$(H_2C=CH)_2Zn + \begin{matrix} CH_3O \\ (C_2H_5)_2N \end{matrix}\!\!>CH-CO_2CH_3 \rightarrow CH_3-CH=C\begin{cases} CO_2CH_3 \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases}$$

C'est une telle transposition que nous nous sommes proposé de favoriser dans les autres cas où elle n'est pas spontanée.

Les exemples d'isomérisation en milieu basique sont nombreux. Ils concernent de multiples composés insaturés : alcènes [4], éthers-oxydes [5], amines [6] et esters [7]

TABLEAU

β-déhydro α-aminoester	concentration de t BuOK en mole par mole de β-déhydro α-aminoester	α-déhydro α-aminoester obtenu		É (°C/mm Hg)	Rdt %
non isolé		$CH_3-CH=C(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	I Z	75-77/16	
(cyclopentényl)$-CH(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	5	(cyclopentylidène)$=C(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	II	69-70/0,3	85
Z: 90% E: 10% $CH_3-CH=C(H)-CH(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	2	$CH_3-CH_2-CH=C(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	III Z	45-48/0,3	83
$CH_2=C(CH_3)-CH(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	3	$(CH_3)_2C=C(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	IV	41-44/0,4	87
Z: 90% E: 10% $CH_3-CH=C(CH_3)-CH(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	10	$CH_3-CH_2-C(CH_3)=C(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	V Z + E	51-52/0,2	88
$(CH_3)_2C=C(H)-CH(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	20	$(CH_3)_2CH-CH=C(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	VI Z	49-51/0,3	81
$(CH_3)_2C=C(CH_3)-CH(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	50	$(CH_3)_2CH-C(CH_3)=C(CO_2CH_3)N(C_2H_5)_2$	VII Z + E	71-74/1,4	73

éthyléniques. Cette transposition a lieu parfois dans l'éther [8], le THF [9] ou le DMSO [10], mais le HMPT s'est avéré comme étant un solvant très efficace [11]. L'influence comparée de diverses bases [12] a mis en lumière l'activité du tertiobutylate de potassium.

Nous rapportons ici un nouvel exemple de transposition prototropique, celui des β-déhydro α-aminoesters. Ces transpositions ont été réalisées en milieu HMPT. Le tertiobutylate de potassium a été retenu comme agent basique. Après de multiples essais, il est apparu que les conditions optimales sont très variables selon la molécule considérée. Nous rapportons dans le tableau les concentrations en *t*-BuOK, exprimées en moles par mole d'α-aminoester, nécessaires à une transposition totale après 72 h de contact à 20°C. Le taux de dilution de l'aminoester dans le HMPT est constant.

Nous observons l'influence de divers facteurs sur la stabilité relative des isomères conjugués et non conjugués : interactions stériques et polaires, conjugaison de la double liaison avec les groupes alcoyle et ester. Ainsi, le β-déhydro α-aminoester dérivé du divinylzinc ne comporte pas de double liaison stabilisée par des groupements méthyle; aucun facteur d'ordre stérique n'intervient. Une transposition se produit spontanément lors de la synthèse organométallique. Par contre, bien qu'elle accroîsse la tension de la chaîne, une double liaison appartenant à un cycle ne migre pas dans les mêmes conditions. Un traitement ultérieur par *t*-BuOK est indispensable, vraisemblablement en raison de facteurs stériques. L'introduction de groupements méthyle stabilise la double liaison; la transposition est alors plus difficile; mais les interactions stériques et polaires interviennent aussi : les aminoesters dérivés des bromopropènes s'isomérisent pour des concentrations en *t*-BuOK différentes : 2 et 3 %. Enfin, pour les aminoesters qui ont les bromopropènes comme origine, la molécule la moins conjuguée se forme plus malaisément. Lorsque les atomes de carbone sp^2 de la molécule initiale ne sont porteurs que de groupements méthyle, la stabilisation de la double liaison est maximale et la concentration en *t*-BuOK nécessaire très élevée.

La structure des α-déhydro α-aminoesters ainsi synthétisés a été caractérisée en RMN du proton et du carbone-13. En particulier, en RMN protonique, le proton situé sur le carbone α disparaît et on observe en RMN du carbone-13 que le déplacement chimique du carbonyle à 166.10^{-6} correspond à celui d'un ester conjugué. La configuration des stéréoisomères a pu être déterminée en RMN du carbone-13. En effet, la mesure de la constante de couplage

$$^{3}J\underline{H}\diagdown C=C \diagup \underline{C}OOCH_3,$$

égale à 3,8 Hz, permet d'attribuer [13] la configuration Z aux composés I, III et VI. Les dérivés V et VII sont des mélanges d'isomères Z et E en proportions similaires. Il faut noter que l'isomère Z est obtenu de manière exclusive pour les α-déhydro α-aminoesters à carbone β tertiaire et le mélange Z+E pour ceux dont le carbone β est quaternaire.

En conclusion, la transposition en milieu basique des β-déhydro α-aminoesters à fonction amine tertiaire conduit à de nouveaux α-déhydro α-aminoesters. Ainsi peuvent être obtenus certains composés de ce type difficilement accessibles par les méthodes antérieures : ceux qui disposent en β d'un atome de carbone quaternaire.

MM. Pétraud et Barbe, dans le cadre du C.E.S.A.M.O. [14], ont bien voulu se charger des déterminations structurales.

(*) Remise le 31 mars 1980, acceptée après révision le 28 avril 1980.

[1] L. HORNER et E. O. RENTH, *Liebigs Ann. Chem.*, 703, 1967, p. 37.
[2] H. GROSS et W. BURGER, *J. Prakt. Chem.*, 311, 1969, p. 395.
[3] R. GOLSE, M. BOURHIS et J. J. BOSC, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 585.
[4] S. BANK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3244.
[5] T. J. PROSSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1701.
[6] C. PRICE et W. H. SNYDER, *Tetrahedron Lett.*, 1966, p. 2863.
[7] S. J. RHOADS, J. K. CHATTOPADHYAY et E. E. WAALI, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3352.
[8] R. VESSIERE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1645.
[9] P. CAUBERE et M. F. HOCHU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 469.
[10] C. PRICE et W. H. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1773.
[11] H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3344.
[12] M. RIVIERE et A. LATTES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4430.
[13] U. VOGELI et W. VON PHILIPSBORN, *Organic Magnetic Resonance*, 7, 1975, p. 617.
[14] C.E.S.A.M.O. : Centre d'Étude structurale d'Analyse des Molécules organiques, Université de Bordeaux-I, 33400 Talence.

Laboratoire de Chimie générale et minérale,
Université de Bordeaux-II,
place de la Victoire, 33000 *Bordeaux.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Benzodiazépines*-2.3 : *amino*-2 *isoquinoléinones*-3 *par contraction de cycle d'oxo*-4 *benzodiazépines*-2.3. Note (*) de **Michel Flammang**, présentée par Henri Normant.

Le chauffage en milieu acide des oxo-4 dihydro-3.5 (4 H) benzodiazépines-2.3 conduit, par contraction de cycle, aux (2 H) isoquinoléinones-3 correspondantes. L'intermédiaire réactionnel est une hydroxydiaziridine. Les rendements dépendent essentiellement de la nature et de la position (1 et 3) des substituants R et R'; les rendements les plus élevés sont obtenus lorsque R et R' sont respectivement un groupement alkyle et un reste aryle.

Heating 4-*oxo* 3,5-*dihydro* (4 *H*) 2,3-*benzodiazepines in acidic medium can lead by ring contraction and via a hydroxydiaziridine to the corresponding* (2 *H*) 3-*isoquinolinones. This reaction depends mainly on the nature of the substituents R and R' in positions* 1 *and* 3. *The best yields are obtained when R and R' are alkyl and aryl groups respectively.*

La cyclisation des acides *ortho*- acyl- ou *ortho* aroylphénylacétiques avec des hydrazines conduit de façon majoritaire aux oxo-4 benzodiazépines-2.3 **1** ([1], [2]). Ces dérivés sont accompagnés de faibles quantités (5 à 10 %) d'isoquinoléinones-3 **2**.

H_2N-NHR', $-2\,H_2O$

Nous avons étudié les conditions permettant un accès préparatif aux isoquinoléinones **2** au départ des benzodiazépinones **1**. Une telle contraction de cycle avait été observée par Halford et coll. [3]; ces auteurs avaient obtenu le dérivé **2** ($R=CH_3$, $R'=C_6H_5$) en traitant la benzodiazépinone **1** correspondante à 100°C pendant 12 h par une solution molaire d'acide sulfurique dans l'acide acétique. La contraction de cycle observée implique une redistribution des doubles liaisons au niveau du cycle benzénique avec perte du caractère d'aromaticité.

En ce qui concerne le mécanisme de cette réaction, on peut envisager soit une ouverture de la benzodiazépinone **1** suivie d'une cyclisation, soit un réarrangement intracyclique. En soumettant neuf benzodiazépinones diversement substituées (tableau) à la contraction de

TABLEAU

1	R	R'	R''	Rdt (%) **2**	**1** (%)([a]) récupéré
a........	CH_3	H	H	15	80
b........	CH_3	CH_3	H	10	80
c........	CH_3	C_6H_5	H	30 (3)	65
d........	CH_3	C_6H_5	Cl	25	72
e........	CH_3	C_6H_5	OCH_3	25	67
f (4).....	$CH_2-C_6H_5$	CH_3	H	15	92
g........	C_6H_5	H	H	5	90
h........	C_6H_5	CH_3	H	5	75
i........	*p*-$C_6H_4-OCH_3$	CH_3	H	0	96

([a]) Séparation des composés **1** et **2** par chromatographie sur plaque préparative de silice (éluant : hexane-acétate d'éthyle; 6 : 4).

cycle, nous avons observé les faits suivants : en aucun cas, il n'a été possible de mettre en évidence la présence de produits d'ouverture tels que hydrazones ou acides δ-cétoniques; en outre, la contraction de cycle ne se fait qu'avec des rendements médiocres (0 à 30 %) et semble dépendante de la nature du substituant R en position 1 et du substituant R′ lié à l'azote hydrazidique en position 3.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire, ultraviolet-visible, de masse, ainsi que les micro-analyses, sont en accord avec les structures proposées.

Nos résultats peuvent s'interpréter en admettant, pour la contraction de cycle observée, un mécanisme de type intracyclique qui implique la protonation initiale du carbonyle avec formation du carbocation **3**. Ce dernier peut évoluer de deux manières :

— (voie *a*) formation d'un énol **4**, stabilisé par résonance avec le cycle aromatique, qui, par tautomérie de valence, conduit au dérivé **5**;

— (voie *b*) formation du carbocation **6**, grâce à la participation de la double liaison carbone-azote, qui se stabilise en évoluant vers l'intermédiaire **5**.

Les deux voies proposées aboutissent à la formation de l'hydroxydiaziridine **5** qui, après alcalinisation du milieu réactionnel, conduit à l'isoquinoléinone **2**.

Lorsqu'il y a absence d'hydrogène en position 5 (composé **1** gem-diméthylé) aucune contraction de cycle n'est constatée ([5], [6]). Cependant, cette observation ne permet pas de déterminer laquelle, d'entre les deux propositions de mécanismes, sera la voie préférentielle conduisant à la contraction de cycle. En effet, dans les deux cas, au moins la présence d'un hydrogène en position 5 est nécessaire pour passer aux intermédiaires **4** ou **5**.

L'examen du tableau montre que le substituant R″ est pratiquement sans influence sur la réaction (**1** *c*, **1** *d*, **1** *e*). L'influence du reste R′, par contre, est nette (**1** *a*, **1** *b*, **1** *c*). Il est à observer que les meilleurs rendements sont obtenus lorsque R′ est un groupement phényle.

Pour expliquer l'effet du substituant R′, il convient de considérer la disponibilité du doublet de l'azote N_3 pour la stabilisation du carbocation **3**. Ainsi si R′ est un reste phényle l'azote N_3 correspond à celui d'une aniline et sera conjugué avec R′; de ce fait, il sera moins disponible pour stabiliser le carbocation **3** et l'évolution vers la formation de l'énol **4** ou du cation **6** sera plus aisée.

Dans le cas où R′ est un reste alkyle ou un hydrogène, la stabilisation de l'intermédiaire **3** va dans un sens croissant et cela peut expliquer la baisse du rendement réactionnel.

La nature du substituant R joue également un rôle important puisque le passage d'un reste alkyle (**1** *c*, **1** *f*) à un groupement aryle (**1** *g*, **1** *h*) entraîne une chute appréciable du rendement en composé **2**. Cela peut s'interpréter de deux manières selon la voie réactionnelle proposée.

Pour que la tautomérie de valence de cycle de l'énol **4** puisse se faire, il est nécessaire que les trois doubles liaisons de l'hétérocycle soient conjuguées. Or, si R est un groupement aryle, on peut admettre que la double liaison carbone-azote sera en partie conjuguée avec ce dernier ce qui aura pour effet de rendre l'électrocyclisation plus difficile.

En ce qui concerne la voie *b*, l'influence du substituant R peut s'expliquer en admettant deux évolutions possibles pour le carbocation **6**.

OH N—R' N R'' R **5** ← R = alkyle — **6** — R = aryle → OH N—R' N Ar+

Dans le cas où R est un groupement aryle, on peut admettre une stabilisation par résonance du carbocation **6** et qui va à l'encontre de la formation de la diaziridine **5** et donc de la contraction de cycle. Par contre, lorsque R est un reste alkyle, la formation de l'intermédiaire **5** sera plus aisée et la réaction conduira aux isoquinoléinones **2** avec un meilleur rendement.

Si l'on tient compte de ces résultats, on peut prévoir que, si la benzodiazépinone **1** possède un substituant R de type aromatique (avec effet électrodonneur) et un substituant R' de nature alkyle, la contraction de cycle conduisant à l'isoquinoléinone **2** ne doit pas avoir lieu. Effectivement la benzodiazépinone **1** *i* reste inchangée dans nos conditions réactionnelles.

(*) Remise le 17 septembre 1979, acceptée après révision le 28 avril 1980.

[1] C. G. Wermuth et M. Flammang, *Tetrahedron Letters*, 45, 1971, p. 4293.
[2] M. Flammang et C. G. Wermuth, *Eur. J. Med. Chem.*, 11, 1976, p. 83.
[3] J. O. Halford, R. W. Raiford et B. Weissmann, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1898.
[4] M. Flammang, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 593.
[5] C. Koelsch et C. Leclaire, *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 516.
[6] C. Koelsch et P. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 565.

Laboratoire de Chimie organique et thérapeutique,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
Faculté de Pharmacie, B.P. n° 10, 67048 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Synthèse et propriétés électriques des verres appartenant au système monosulfure de lithium-disulfure de germanium.* Note (*) de **Bernard Barrau, Jean-Louis Souquet** et **Michel Ribes,** présentée par Fernand Gallais.

L'étendue du domaine de vitrification dans le système monosulfure de lithium-disulfure de germanium correspond à des fractions molaires en sulfure alcalin comprises entre 0 et 0,5. La conductivité électrique a été déterminée par la méthode de l'impédance complexe. Sa variation a été étudiée en fonction de la composition et de la température. La conductivité atteint pour le verre 0,5 Li_2S-0,5 GeS_2 une valeur de 4.10^{-5} $(\Omega.cm)^{-1}$ à 25°C supérieure à celle des meilleurs verres conducteurs par ions lithium actuellement connus.

The glass forming region in the Li_2S-GeS_2 system was determined (from 0 to 0.5 expressed in molar ratio of Li_2S). The electrical conductivities of these glasses has been measured over a range of temperature (−20°C, 80°C) *and composition by the complex impedance diagram method.*

The glass 0.5 Li_2S-0.5 GeS_2 *exhibits good conductivity* 4×10^{-5} $(\Omega.cm)^{-1}$, *at* 25°C, *higher than the best conductive glasses currently known.*

Cette étude s'insère dans le travail que nous développons sur les verres à base de sulfures, conducteurs cationiques. Nous avons montré que la substitution de l'oxygène par le soufre dans le réseau macromoléculaire du verre améliorait sensiblement les propriétés de conduction ionique ([1], [2], [3]). Nous présentons ici les résultats relatifs aux verres appartenant au système disulfure de germanium-monosulfure de lithium.

SYNTHÈSE DES VERRES. — Les verres étudiés sont synthétisés à partir de disulfure de germanium et de monosulfure de lithium. La préparation du disulfure de germanium est réalisée selon une méthode déjà décrite [3]. Le monosulfure de lithium est un produit commercial, mais son utilisation nécessite une purification préalable sous vide.

Les mélanges, selon les pourcentages désirés, de sulfures finement broyés sont introduits dans des creusets en carbone vitreux placés dans des ampoules de silice qui sont ensuite scellées sous vide secondaire. Ils sont fondus à des températures comprises entre 700 et 900°C. Une trempe rapide à température ambiante permet d'obtenir 2 à 3 g de verres sous forme de cylindre de 8 à 10 mm de diamètre.

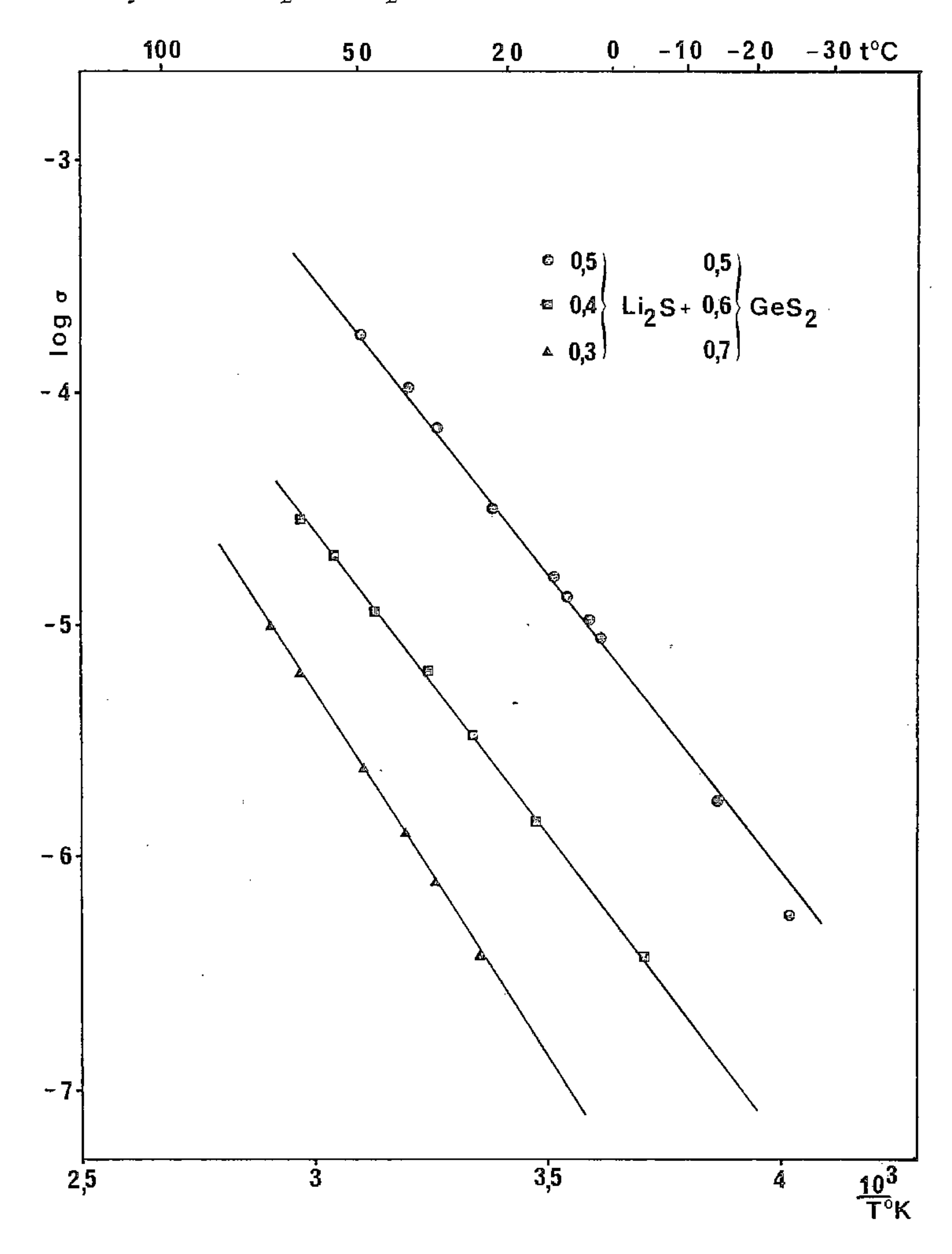
Ces verres, très hygroscopiques, de couleur jaune clair et transparents, sont ensuite recuits à une température inférieure de 30 à 50°C à celle de la transition vitreuse (Tg) déterminée par ATD. Cette température de transition vitreuse est voisine de 310°C; elle augmente très légèrement avec la teneur en sulfure de germanium.

L'étendue du domaine vitreux correspond à des fractions molaires en sulfure modificateur (Li_2S) comprises entre 0 et 0,5.

Une étude de ces matériaux par spectroscopie Raman est en cours. Comme nous l'avons déjà observé dans une étude similaire, système Na_2S-GeS_2 [3], il semble que le motif de base du réseau vitreux soit ici aussi le tétraèdre GeS_4.

CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE. — Des mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur les verres de ce système. Les échantillons sont des disques de 8 à 10 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. Nous utilisons des électrodes bloquantes (graphite inséré dans du polyéthylène). Les conductivités sont déduites du tracé des diagrammes d'impédance complexe. Les résultats en diagramme d'Arrhénius sont représentés sur la figure. On constate que les conductivités σ dépendent de la température et de la composition. Elles vérifient une loi du type $\sigma=\sigma_0 \exp[-E_\sigma/RT]$ où E_σ représente l'énergie d'activation de conduction.

Dans le tableau I sont rassemblées les valeurs de log σ_0, de la conductivité σ à 25°C et de l'énergie d'activation E_σ. A titre de comparaison nous indiquons aussi les mêmes valeurs pour les verres du système Na_2S-GeS_2.



Conductivité des verres du système Li_2S-GeS_2.

On peut constater, comme cela a été observé pour d'autres verres à base d'oxydes ou de sulfures, que, aux erreurs expérimentales près, l'énergie d'activation augmente avec la teneur en formateur de réseau (GeS_2), le terme préexponentiel, lui, variant peu.

TABLEAU I

Composition (fraction molaire)	σ_{25} $(\Omega.cm)^{-1}$	log σ_0	E_σ (eV)
0,3 Li_2S-0,7 GeS_2.........	$4,4.10^{-7}$	4,29	0,63
0,4 Li_2S-0,6 GeS_2.........	$3,2.10^{-6}$	3,33	0,52
0,5 Li_2S-0,5 GeS_2.........	$4,0.10^{-5}$	4,21	0,51
0,33 Na_2S-0,66 GeS_2......	$1,0.10^{-8}$	1,94	0,54
0,42 Na_2S-0,58 GeS_2......	$2,2.10^{-7}$	2,20	0,53
0,50 Na_2S-0,50 GeS_2......	$1,0.10^{-6}$	2,58	0,51

Si l'on compare les valeurs de la conductivité on constate, comme on pouvait s'y attendre, que pour des compositions similaires elle augmente avec le caractère polarisant du cation. Par exemple pour les verres 0,5 GeS_2-0,5 M_2S, σ est multipliée par 40 quand on passe du sodium au lithium.

TABLEAU II

Verres	σ_{25} $(\Omega.cm)^{-1}$
0,5 Li_2S-0,5 GeS_2	4.10^{-5}
1 B_2O_3-0,57 Li_2O-0,85 LiCl	$2,8.10^{-6}$ [4]
1 $LiPO_3$-0,33 LiI	10^{-6} [5]
Phases cristallisées	
Li_3N	10^{-3} [6]
Li_2O, 11 Al_2O_3	5.10^{-3} [7]
Li I, Al_2O_3	10^{-5} [8]

Le verre 0,5 Li_2S-0,5 GeS_2 présente une bonne conductivité à température ambiante [4.10^{-5} $(\Omega.cm)^{-1}$], plus élevée que celles des meilleurs verres conducteurs par ion lithium (tableau II). Ce tableau permet de situer sa conductivité par rapport à celles d'électrolytes cristallisés les plus performants. Ce verre s'inscrit donc dans la liste des matériaux pouvant servir d'électrolyte dans des dispositifs électrochimiques tout solide (batteries, afficheurs) travaillant à température ordinaire.

(*) Remise le 24 mars 1980, acceptée après révision le 12 mai 1980.

[1] B. Barrau, A. Kone, M. Ribes, J. L. Souquet et M. Maurin, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 43.
[2] J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Ribes et M. Maurin, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 757.
[3] B. Barrau, M. Ribes, M. Maurin, A. Kone et J. L. Souquet, *J. Non Cryst. Solids* (en cours de publication).
[4] A. Levasseur, J. C. Berthous, J. M. Reau et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 921.
[5] J. P. Malugani et G. Robert, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 1075.
[6] U. V. Alpen, *J. Sol. State Chem.*, 29, 1979, p. 379.
[7] J. C. Farrington et W. L. Roth, *Electrochim. Acta*, 23, 1977, p. 767.
[8] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, p. 1209.
[9] Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la D.R.E.T.

B. B. et M. R. : *Laboratoire de Chimie minérale C, E.R.A.* 314, *Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon,* 34060 *Montpellier;*

J.-L. S. : *Laboratoire d'Energétique électrochimique, L.A.* n° 265, B.P. n° 44, 38041 *Saint-Martin-d'Hères.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Étude par RMN de l'action de l'anhydride sulfureux sur les dipalmitoyl-lécithines.* Note (*) de **Marie-Claude Prévost, Jean Barrans** et **Louis Douste-Blazy**, présentée par Henri Normant.

Les auteurs ont montré par une étude en RMN l'existence d'un complexe formé lors de l'action de l'anhydride sulfureux sur les dipalmitoyl-phosphatidylcholines. La formation de ce complexe est importante car elle souligne le rôle du surfactant pulmonaire dans le mécanisme de défense de l'organisme lors de l'intoxication par l'anhydride sulfureux.

By means of nuclear magnetic resonance, the authors have studied the existence of an association formed under the action of SO_2 on dipalmitoyl-phosphatidylcholines. The formation of this association is important because it stresses the role of the pulmonary surfactant in the defence mechanism of the organism against sulphur dioxide poisoning.

Le surfactant pulmonaire se présente comme un agent tensio-actif capable de faire varier la tension superficielle et susceptible de l'adapter aux modifications du calibre des alvéoles pulmonaires aux divers temps de la mécanique respiratoire.

Dans le cadre d'un travail [1] concernant l'action de l'anhydride sulfureux au niveau du surfactant pulmonaire, nous avons été amenés à rechercher l'action *in vitro* de l'anhydride sulfureux sur les dipalmitoyl-phosphatidylcholines (PC), principal agent tensio-actif du surfactant pulmonaire, représentant 60 % des phospholipides totaux. Cette étude [2] nous a montré qu'il se produisait une hydrolyse d'environ 30 % des PC en milieu aqueux après 72 h de contact avec une atmosphère d'anhydride sulfureux telle que le pH de cette solution en fin de contact soit égal à 2. Or à ce même pH, les PC soumises à l'action des ultrasons en milieu acide sulfurique aqueux ne subissent après 72 h de contact qu'une hydrolyse d'environ 8 % :

$$\mathrm{PC}+\mathrm{H_2SO_4}+\mathrm{H_2O} \leftrightarrows \mathrm{lysoPC}+\text{acides gras}+\mathrm{H_2SO_4} \qquad (8\ \%),$$

$$\mathrm{PC}+\mathrm{H_2O}+\mathrm{SO_2} \leftrightarrows \mathrm{lysoPC}+\mathrm{SO_2}+\text{acides gras}+\mathrm{H_3O^+} \qquad (30\ \%).$$

Une hydrolyse acide ne suffit donc pas à expliquer l'apparition de 30 % de lysocomposés. A pH 2, H_2SO_3 est en solution tampon :

$$\mathrm{H_2SO_3} \leftrightarrows \mathrm{SO_3H^-}+\mathrm{H^+} \qquad (\mathrm{pK}_{a_1}=1{,}9) \quad (\mathrm{pK}_{a_2}=7{,}2),$$

$$\mathrm{SO_2}\ (\text{gaz})+n\,\mathrm{H_2O} \leftrightarrows \mathrm{SO_2}\,n\,\mathrm{H_2O}\ (\text{solvatation})\ \text{à}\ 25^\circ\mathrm{C}\ \ [3], \qquad n=30,$$

$$\mathrm{SO_2}+\mathrm{H_2O} \leftrightarrows \mathrm{H_2SO_3}, \qquad \mathrm{K}_c=5{,}4.10^{-2}\ (\text{mole/l}^{-1}).$$

Nous avons essayé de mettre en évidence un complexe chimique avec l'anhydride sulfureux gazeux qui expliquerait le déplacement de cet équilibre.

Nous avons utilisé des L-3-dipalmitoylphosphatidylcholines (Kochlight) dont la pureté a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse [4]. Nous avons tenté de caractériser le site d'hydrolyse et les produits formés par RMN de ^{1}H, de ^{13}C et de ^{31}P en comparant les spectres des PC témoins, des PC « ultrasonnées » dans l'eau puis mises en contact avec SO_2 et enfin, des PC « ultrasonnées » dans une solution aqueuse d'acide sulfurique de pH égal à 2. Or la présence d'eau en grande quantité entraînait d'une part l'échange des hydrogènes mobiles des composés formés, d'autre part l'apparition, dans les spectres de RMN de ^{1}H, d'une large bande recouvrant partiellement les autres signaux. Nous avons donc évité les solutions aqueuses, nous contentant pour réaliser l'hydrolyse, de l'eau d'inclusion des PC dissoutes dans le chloroforme; nous avons ainsi perdu environ les trois-quarts du pouvoir d'hydrolyse du dioxyde de soufre [5] mais nous avons en contrepartie obtenu des spectres de RMP plus

clairs. La solution chloroformique de L-3-dipalmitoylphosphatidylcholines (0,1 mg/ml) a été partagée en deux, l'une de témoin, l'autre soumise à l'action de l'anhydride sulfureux.

1. SPECTRES EN RMN DE ^{31}P (*fig.* 1). — L'action du dioxyde de soufre entraîne un léger blindage du signal qui passe de $-1{,}18$ à $-2{,}60 . 10^{-6}$. Ce déplacement peut être dû à la rupture d'une liaison hydrogène entre le groupement P=O et l'eau d'inclusion à la suite de l'hydrolyse; ceci entraînerait un enrichissement électronique au niveau du phosphore. En

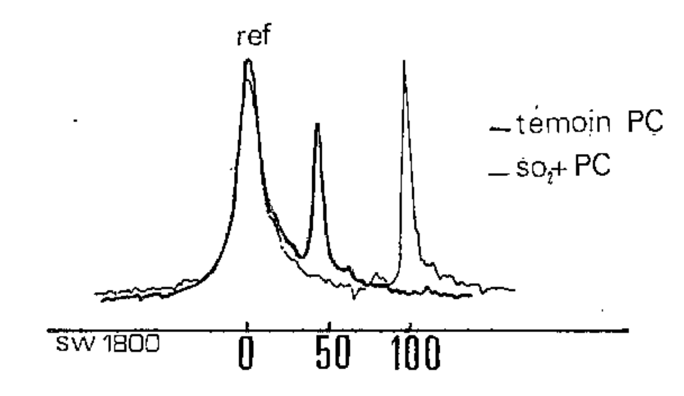


Fig. 1. — Spectre de RMN de ^{31}P sur « Brüker WP 90 » (en transformée de Fourier à 36,43 MHz, référence externe H_3PO_4 85 %) des PC témoins et en présence de SO_2.

effet, on sait que ce phénomène déplace les signaux de RMN de ^{31}P vers les champs forts [6]. On peut en outre noter que la diminution de pH de la solution traitée par le dioxyde de soufre aurait un effet opposé [7].

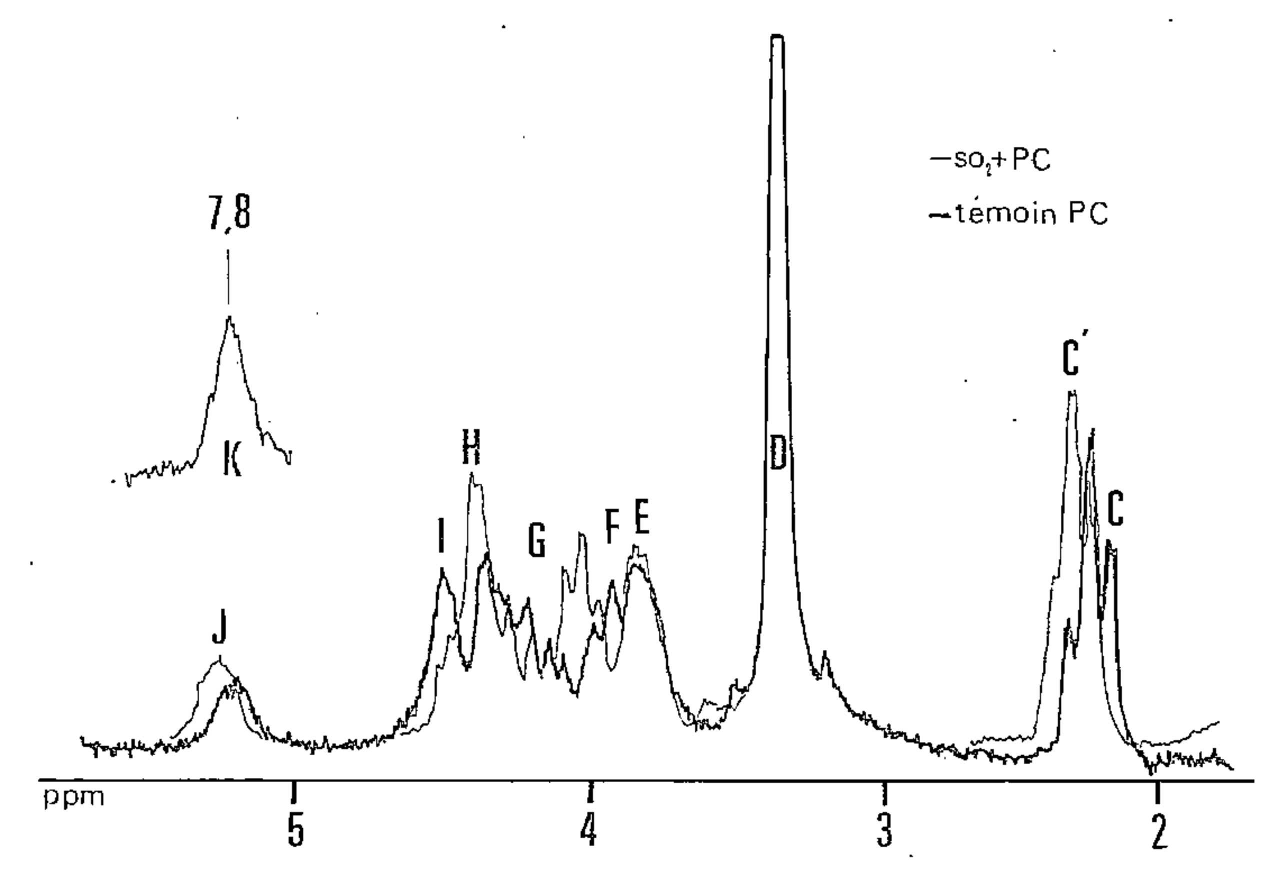


Fig. 2. — Spectre de RMP sur « Varian HA 100 » (à 100 MHz continue, référence interne TMS) des PC témoins et en présence de SO_2.

2. SPECTRES DE RMN DE ^{13}C. — La zone intéressante de 50 à $80 . 10^{-6}$ est trop complexe et les signaux sont trop faibles pour pouvoir suivre la modification du spectre après action de l'anhydride sulfureux.

3. SPECTRES DE RMP (*fig.* 2). — On peut remarquer que le signal attribué au groupement $\underline{CH}_2OP$ de la choline ne subit pas de changement. Par contre, le signal attribué à Gly$-\underline{CH}_2-O-P$ (tableau) subit des modifications qui pourraient être dues à une différence entre les valeurs des constantes de couplage $^3J_{P-O-CH}$ très sensibles à la géométrie de l'enchaînement P−O−CH ([11] à [14]). En effet, le groupement $P-O-\underline{CH}_2$ choline est bloqué en position cyclique [7], les angles valenciels sont donc fixés et la constante de couplage $^3J_{P-O-CH}$ dépendra de l'angle dièdre POCH. Cette constante de couplage pourra

être différente de celle des protons du groupement P–O–CH$_2$ glycérol dont les contraintes stériques sont moins fortes (libre rotation plus grande). Dans les spectres de l'échantillon soumis à l'action du dioxyde de soufre, on voit apparaître à côté du signal à $2,4.10^{-6}$ correspondant aux groupements CH$_2$ des deux fonctions ester d'acide gras, un autre signal légèrement déblindé que l'on peut attribuer à R–CH$_2$–COOH de l'acide gras résultant de l'hydrolyse, l'environnement de ces divers groupements CH$_2$ restant semblable (tableau). En

Tableau

Déplacements chimiques en RMN du proton pour les différents groupements de dipalmitoyl-phosphatidylcholines

Déplacements chimiques exprimés en parties par million					
Littérature ([8], [9], [10])	Expériences ($\pm 0,02.10^{-6}$) Témoins		Expériences ($\pm 0,02.10^{-6}$) $+SO_2$	Divers groupements	
$0,88 \pm 0,01$	0,88	A	0,88	CH_3 bout de chaîne	
$1,27 \pm 0,015$	1,26	B	1,26	$(CH_2)_n$	
$2,38 \pm 0,02$	2,28	C_1C_2	2,28	CH_2-COO-glycérol	
2,34	–	C′	2,30	CH_2-COOH	
$4,41 \pm 0,03$	4,32	H	4,32	$CH_2-OOC-R$	
$5,32 \pm 0,02$	5,15	J	5,15	$CH-OOC-R$	
$4,02 \pm 0,02$	3,80	F	3,98	CH_2	
				X	X = –O–P(O)(O)–O–
$4,28 \pm 0,01$	4,10	G	4,10	CH_2	
$3,69 \pm 0,01$	3,76	E	3,76	CH_2	
				N	
$3,25 \pm 0,01$	3,31	D	3,29	$(CH_3)_3$	
$0,5\text{-}4.10^{-6}$		K	7,8	$H-O-CH_2$	
4,75	4,44	J	–	$H-O-H$	

outre, l'analyse du spectre « témoin » montre l'existence d'une molécule d'eau « d'inclusion » par molécule de dipalmitoyl-phosphatidylcholine, le signal ($\delta = 4,75.10^{-6}$) correspondant à l'eau disparaît après action de l'anhydride sulfureux, alors qu'il apparaît un autre signal à $7,8.10^{-6}$ dont l'intensité correspond à 2 protons et qui ne peut être dû, dans cette région, qu'à 2 hydrogènes mobiles. En effet, ce signal à $7,8.10^{-6}$ doit résulter de l'échange des protons des hydrogènes mobiles des groupements alcool et acide libérés lors de l'hydrolyse et de ceux de l'eau « d'inclusion » restante.

Ces deux remarques nous permettent de conclure à une hydrolyse partielle d'une fonction ester des PC.

La comparaison des spectres entre $3,5.10^{-6}$ et $5,5.10^{-6}$ est plus délicate compte tenu de la complexité du système de spin. Nous pouvons cependant noter que le signal (P–O–CH$_2$–Gly) passe de 3,8 à $4,0.10^{-6}$; ce déblindage pourrait être dû à la rupture

d'une liaison hydrogène de l'eau d'inclusion avec le groupement P=O à la suite de l'hydrolyse. Ceci entraînerait un enrichissement électronique au niveau du groupement $\underline{CH}_2-O-P=O$, le signal des protons méthylène est alors déblindé. Ces observations confirmeraient bien, d'une part l'existence de liaison par pont hydrogène entre l'eau d'inclusion et la molécule de dipalmitoyl-phosphatidylcholine et, d'autre part, l'intervention de cette eau dans l'hydrolyse (vraisemblablement par solvatation de SO_2).

CONCLUSION. — Il ne fait aucun doute qu'après action de l'anhydride sulfureux se produit une hydrolyse d'un acide gras de la dipalmitoyl-phosphatidylcholine. Le déblindage du signal glycérol-CH_2OP en RMP d'une part, et le blindage du signal du phosphore en RMN du ^{31}P d'autre part, semblent indiquer que l'eau incluse molécule à molécule forme des liaisons par pont hydrogène avec certains atomes d'oxygène des dipalmitoyl-phosphatidylcholines. On peut envisager une association SO_2-molécule, qui pourrait se faire par l'intermédiaire de cette eau d'inclusion, nécessaire au processus d'hydrolyse catalysé par le dioxyde de soufre. On a montré [15] que ces associations sont de type dipolaire et que leur force augmente avec la polarité de la molécule associée, ce qui confirmerait notre hypothèse. Ceci nous permet d'apporter deux précisions dans le rôle du surfactant pulmonaire au cours de l'intoxication par le dioxyde de soufre :

(1) Cette association $PC-SO_2$ explique le déplacement de l'équilibre dans le sens d'une hydrolyse accrue, comparativement à l'action de l'acide sulfurique à même pH.

(2) Elle souligne la fixation de dioxyde de soufre sur les PC et par conséquent le rôle du surfactant dans le mécanisme de défense de l'organisme lors d'une intoxication par l'anhydride sulfureux.

(*) Remise le 14 janvier 1980, acceptée après révision le 21 avril 1980.

[1] M. C. PRÉVOST, P. LÉVY, P. BOURBON et L. DOUSTE-BLAZY, *Eur. J. Toxicol.*, 8, 1975, p. 47.
[2] L. DOUSTE-BLAZY et M. C. PRÉVOST, *Colloque I.N.S.E.R.M.*, 22, 1974, p. 41.
[3] N. A. LANGE, *Handbook of Chemistry*, 10e édition, McGray Hill, 1967.
[4] W. STOFFEL, F. CHU et E. H. AHRENS, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 307.
[5] L. DOUSTE-BLAZY et M. C. PRÉVOST, *Rev. fr. Mal. resp.*, 4, 1976, p. 77.
[6] A. MUNOZ, M. KOENIG, G. GENCE et R. WOLF, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1353.
[7] R. G. EDWARDS et A. R. HANDS, *Biochim. Biophys. Acta*, 431, 1976, p. 303.
[8] H. AKUTSU et Y. KYOGOKU, *Chem. Phys. Lipids*, 18, 1977, p. 285.
[9] H. HAUSER, M. C. PHILLIPS, B. A. LEVINE et R. J. P. WILLIAMS, *Nature*, 261, 1976, p. 390.
[10] Y. H. SHAW, L. S. KAN et N. C. LI, *J. Magnetic Resonance*, 12, 1973, p. 209.
[11] P. DUPIN, *Thèse 3e cycle*, Université Paul-Sabatier, Toulouse, 1974.
[12] J. P. MAJORAL, *Thèse Doctorat d'État*, Université Paul-Sabatier, Toulouse, 1972.
[13] M. KAINOSHO et NAKAMURA, *Tetrahedron*, 26, 1969, p. 4071.
[14] K. BERGENSEN et A. ALBRIKTSEN, *Acta Chim. Scand.*, 26, 1971, p. 2757.
[15] Y. LE DUFF et R. OUILLON, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 757.

I.N.S.E.R.M., Unité 101, *Biochimie des Lipides,*
Hôpital Purpan, 31052 *Toulouse*
et *Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote,*
Université Paul-Sabatier, 31077 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Benzodiazépines*-2.3 ; *amino*-2 *isoquinoléinones par contraction de cycle d'oxo*-1 *benzodiazépines*-2.3. Note (*) de **Michel Flammang** et **Camille-Georges Wermuth,** présentée par Henri Normant.

Le chauffage en milieu acide des oxo-1 dihydro-2.5 (1 H) benzodiazépines-2.3 conduit, par contraction de cycle, aux (2 H) isoquinoléinones correspondantes. L'intermédiaire réactionnel est une hydroxydiaziridine. Les rendements dépendent essentiellement de la nature du substituant R' en position 2; les valeurs les plus élevées sont obtenues lorsque R' est un hydrogène.

Heating 1-*oxo* 2,5-*dihydro* (1 *H*) 2,3-*benzodiazepines in acid medium can lead by ring contraction and* via *hydroxydiaziridine to the corresponding* (2 *H*) *isoquinolinones. This reaction depends mainly on the nature of the substituent R' in position* 2. *The best yields are obtained when R' is hydrogen.*

Dans une publication précédente [1] nous avons décrit l'influence des substituants sur le passage des oxo-4 benzodiazépines-2.3 aux isoquinoléinones-3 correspondantes. Le sujet de la présente Note porte sur une étude analogue que nous avons réalisée sur les oxo-1 benzodiazépines-2.3 **1** dont la synthèse a fait l'objet de publications antérieures ([2], [3]).

Les isoquinoléinones **2** sont obtenues soit directement au départ d'acide δ-cétonique de type aroyltoluique par action d'une hydrazine, substituée ou non, utilisée par défaut ou en quantité stœchiométrique [2], soit en traitant une oxo-1 aryl-4 (1 H) benzodiazépine-2.3 **1** par de l'éthanol contenant 2 % d'acide chlorhydrique [4].

Le mécanisme de la réaction admet la protonation initiale du carbonyle. Il a été montré en effet que dans le cas des benzoylamides et des phtalhydrazides [5] le doublet non partagé de l'azote lié au carbonyle est relativement peu disponible.

Le carbocation **3** peut évoluer de deux manières :

— (voie *a*) par perte d'un proton, il se forme l'hydroxybenzodiazépine **4** qui, par réaction électrocyclique, conduit à l'intermédiaire **5**;

— (voie *b*) la participation de la double liaison carbone-azote permet la formation du carbocation 6 qui, par perte d'un proton, aboutit au dérivé **5**.

Quel que soit le mécanisme envisagé, il se forme toujours l'hydroxydiaziridine **5** qui, par réarrangement, permet la formation d'isoquinoléinone **2**.

L'absence de produits secondaires, hydrazone ou acide aroyltoluique, nous permet de conclure que le mécanisme est de type intracyclique ce qui exclut une ouverture intermédiaire du cycle benzodiazépinique.

Afin d'étudier l'influence des substituants sur la formation des dérivés **2**, nous avons traité six benzodiazépinones (tableau) par de l'éthanol contenant 2 % d'acide chlorhydrique. Les données spectrales ainsi que les microanalyses sont en accord avec les structures proposées.

TABLEAU

1	R	R′	Ar	Rdt (%) **2**	**1** (%) ([a]) récupéré
a........	H	H	C_6H_5	90	6
b........	H	H	p-$C_6H_4-CH_3$	85	10
c........	H	H	p-$C_6H_4-OCH_3$	85	8
d........	OCH_3	H	C_6H_5	70	25
e........	H	CH_3	C_6H_5	30	62
f.......	H	$-(CH_2)_2-N\bigcirc O$	C_6H_5	0	97

([a]) Séparation des composés **1** et **2** par chromatographie sur plaque préparative de silice (éluant : hexane—acétate d'éthyle; 6:4).

L'analyse des résultats figurant dans le tableau ci-dessus montre que seule la nature du substituant R′ en position 2, exerce une influence sensible sur la contraction de cycle étudiée. Ainsi, on observe qu'au départ des benzodiazépinones **1** *a*, **1** *e* et **1** *f*, le rendement en isoquinoléinone **2** correspondante subit une baisse très sensible.

C'est lorsque R′ est un hydrogène que les rendements réactionnels sont les plus élevés. Il est à noter que cela s'oppose à ce que nous avions observé dans l'étude des oxo-4 benzodiazépines-2.3 [1].

Pour expliquer ces résultats, on peut admettre, lorsque R′ est un hydrogène, un mécanisme réactionnel différent par rapport à ceux envisagés dans les voies *a* et *b*.

3 (R′=H) → **7** ⇌ **8** → **9**

En effet, dans ce cas, le carbocation **3** peut se stabiliser sous la forme d'une hydroxybenzodiazépine **7** qui, par prototropie, peut conduire au dérivé **8** dont la structure rappelle celle d'un cycloheptatriène. Aussi, l'intermédiaire **8** par tautomérie de valence

aboutit à la formation de la diaziridine 9 dont le réarrangement fournit l'isoquinoléinone 2 isolée. Compte tenu de la valeur élevée des rendements réactionnels, il semble que cette séquence qui met en jeu une électrocyclisation au départ d'une structure de type 8 soit très favorable à la contraction de cycle observée.

Dans le cas où R' est un reste alkyle (**1** *e*, **1** *f*), on ne peut qu'envisager les deux voies *a* et/ou *b* et cela explique sans doute la baisse notable du rendement réactionnel lorsque l'on passe des dérivés **1** *a*, **1** *b*, **1** *c*, **1** *d* au composé **1** *e*. Lorsque R' correspond à un groupement morpholinoéthyle (**1** *f*), on n'observe pas de contraction de cycle et cela malgré un large excès d'acide.

Comme on peut l'observer, la contraction de cycle qui a lieu lors du passage des oxo-1 benzodiazépines **1** aux isoquinoléinones **2** ne s'accompagne pas d'une perte d'aromaticité telle que nous l'avons décrite pour les oxo-4 benzodiazépines-2.3 [1]. Ce fait justifie les conditions opératoires relativement douces qui sont nécessaires pour réaliser la contraction de cycle.

(*) Remise le 17 septembre 1979, acceptée après révision le 28 avril 1980.

[1] M. FLAMMANG, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 349.
[2] M. FLAMMANG et C. G. WERMUTH, *Eur. J. Med. Chem.*, 12, 1977, p. 121.
[3] M. FLAMMANG, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 671.
[4] L. LEGRAND et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2237.
[5] G. ROSEN et F. D. POPP, *J. Het. Chem.*, 6, 1969, p. 9.

Laboratoire de Chimie organique et thérapeutique,
Équipe de Recherche associée du C.N.R.S.,
Faculté de Pharmacie, B.P. n° 10, 67048 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Synthèse de complexes mixtes aryloxo isocyanato et bromo isocyanato dérivés du titanocène.* Note (*) de **Dimitri Camboli, Jack Besançon** et **Bernard Trimaille,** transmise par Jean Tirouflet.

On décrit la préparation des complexes mixtes du type η^5-$Cp_2Ti(NCO)O\varphi$ et η^5-$Cp_2Ti(NCO)Br$. Les complexes bromo isocyanato apparaissent relativement inertes à la réaction de symétrisation.

The preparation of mixed complexes η^5-$Cp_2Ti(NCO)O\varphi$ *and* η^5-$Cp_2Ti(NCO)Br$ *is described. The bromo isocyanato complexes are relatively inert to symmetrisation.*

Nous avons publié antérieurement les premières données expérimentales concernant la stéréochimie dynamique au niveau d'un atome de titane [1]. Une approche générale impose l'utilisation de substrats difonctionnalisés du titanocène du type η^5-Cp η^5-Cp' TiXY, mais le choix de X et Y n'est pas indifférent car on doit éviter leur redistribution au cours des réactions de substitution des coordinats. Nous avons tenté de limiter cette possibilité en différenciant suffisamment le caractère des coordinats σ et en utilisant comme guide la série spectrochimique qui classe les halogènes et pseudo-halogènes dans l'ordre : I, Br, Cl, NCS, NCO et CN.

Cette Note décrit l'accès aux composés mixtes du type $Cp_2Ti(NCO)Br$ où les deux coordinats σ sont assez nettement différenciés. Ces complexes sont accessibles en trois stades au départ des diiodures de titanocène obtenus par action de HI gazeux dans une solution benzénique des dérivés diaryloxy [2] :

$$\underset{\mathbf{1}}{>TiI_2} \xrightarrow{i} \underset{\mathbf{2}}{>Ti(NCO)_2} \xrightarrow{ii} \underset{\mathbf{3}}{>Ti(NCO)O\varphi} \xrightarrow{iii} \underset{\mathbf{4}}{>Ti(NCO)Br.}$$

TRANSFORMATION : $>TiI_2 \xrightarrow{i} >Ti(NCO)_2$. — On utilise un mode opératoire voisin de celui décrit par Burmeister [3]. Le dérivé iodé est dissous dans l'acétone. On porte à reflux pendant quelques heures en présence d'un léger excès de KNCO et recristallise dans le mélange benzène/hexane. Les caractéristiques des complexes obtenus sont portées au tableau I.

TABLEAU I

Complexes η^5-*Cp*η^5-*Cp' TiX*$_2$ (**1** X=I; **2** X=NCO)

	F (°C)	RMN [4] Cp	Cp'	$CH(CH_3)_2$
1*a*	313 [5]	6,80	–	–
1*b*	190	6,62 s (5)	6,23 m (2)-6,99 t (1)-7,38 m (2)	–
1*c*	218	6,71 s (5)	5,98 t (1)-6,31 t (1)-7,10 t (2)	0,90 d (3)-1,18 d (3)
1*d*	138	6,73 s (5)	6,65 m (1)-7,00 m (2)	1,18 d (3)-1,20 d (3)
2*a*	273 [6]	6,35	–	–
2*b*	154	6,25 s (5)	5,88 m (1)-6,30 m (3)	–
2*c*	140	6,30 s (5)	6,18 s (3)	1,04 d (3)-1,12 d (3)
2*d*	68 [7]	6,35 s (5)	6,08 s (3)	1,10 d (3)-1,18 d (3)

Cp=η^5-C_5H_5; Cp'=η^5-C_5H_3RR';
a : R=R'=H; *b* : R=H, R'=$CH(CH_3)C_6H_5$;
c : R=CH_3-1, R'=$CH(CH_3)_2$-2; *d* : R=CH_3-1, R'=$CH(CH_3)_2$-3.

Les données RMN montrent globalement que les protons cyclopentadiényles des coordinats Cp ou Cp′ des complexes **2** sont nettement blindés par rapport à ceux des complexes iodés **1**.

Si l'on fait référence d'une façon plus générale aux dihalogéno et dipseudohalogénotitanocènes ([8], [9]), le blindage de ces protons croît dans l'ordre

$$I < Br < Cl < NCS < NCO < CN,$$

qui correspond à la séquence spectrochimique.

Les complexes **1** ou **2** (*c* et *d*) présentent comme leurs analogues thiocyaniques une diastéréotopie très marquée pour les restes méthyle du groupe isopropyle. Les bandes infrarouges ν_{CN} caractéristiques du groupe NCO des dérivés 2 apparaissent vers 2 180 et 2 220 cm^{-1}.

TRANSFORMATION : $> Ti(NCO)_2 \xrightarrow{ii} > Ti(NCO)O\varphi$. — Cette transformation a été essentiellement étudiée au départ du complexe **2** *a*. On accède aux complexes mixtes cyanato aryloxy **3** *a*, $Cp_2Ti(NCO)O\varphi$, en opposant le phénol convenable au complexe cyanato symétrique en milieu benzénique en présence d'amidure de sodium. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 1 h. On obtient généralement un mélange de complexe mixte **3** *a* et du complexe diaryloxy $Cp_2Ti(O\varphi)_2$. Après séparation chromatographique sur colonne de gel de silice (éluant benzène) et recristallisation dans le mélange benzène/éther de pétrole, le complexe mixte attendu est isolé avec un rendement d'environ 40 %.

Les données relatives aux complexes mixtes $Cp_2Ti(NCO)O\varphi$ **3** *a* sont reportées au tableau II.

TABLEAU II

Complexes η^5-$Cp_2Ti(NCO)O\varphi$ **3** *a*

φ	F (°C)	ν_{NCO} (cm^{-1})	RMN(^1H)[4] Cp	CH₃
C_6H_4-CH_3-2	112	2 200	6,28	2,04 s (3)
$C_6H_3(CH_3)_2$-2.6	144	2 205	6,22	2,07 s (3)
$C_6H_3CH_3$-3 $CH(CH_3)_2$-6	146	2 205	6,28	2,45 s (3)
C_6H_4Cl-2	104	2 200	6,31	–
$C_6H_3Cl_2$-2.4	150	2 210	6,32	–
C_6HCl_4-2.3.4.6	216	2 215	6,36	–
C_6Cl_5-2.3.4.5.6	254	2 200	6,35	–
C_6H_2Cl-4$(CH_3)_2$-3.5	174	2 210	6,25	2,27 s (6)
$C_6H_2Cl_2$-4.6, CH_3-2	200	2 220	6,28	2,08 s (3)
C_6HCl_2-2.4, $(CH_3)_2$-3.5	171	2 200	6,28	2,26 s (3)-2,40 s (3)

TRANSFORMATION : $> Ti(NCO)O\varphi \xrightarrow{iii} > Ti(NCO)Br$. — Cette transformation a été étudiée au départ des divers dérivés **3** *a*. On utilise l'action de HBr en solution benzénique et on isole généralement un mélange de trois produits : les deux complexes symétriques ($Cp_2Ti(NCO)_2$ et Cp_2TiBr_2) et le complexe mixte recherché **4** *a*. Le phénomène de redistribution apparaît toutefois beaucoup moins marqué que dans le cas des dérivés thiocyaniques [10]. L'importance de la redistribution au cours de la synthèse dépend

d'ailleurs de la nature du coordinat O φ initial. En particulier, pour $\varphi = C_6H_5(CH_3)$-2.6, on isole très facilement le complexe mixte 4 *a* $[Cp_2Ti(NCO)Br]$, F 224°C, $\nu_{CN} = 2\,220\ cm^{-1}$, RMN($^1H$, $\delta . 10^{-6} = 6{,}55$).

(*) Remise le 19 mai 1980.

[1] (*a*) J. Besançon, S. Top, J. Tirouflet, Y. Dusausoy, C. Lecomte et J. Protas, *J. Organometal. Chem.*, 127, 1977, p. 153; (*b*) J. Besançon, D. Camboli et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 186, 1980, p. C 15.

[2] J. Besançon et S. Top, *J. Organometal. Chem.*, 127, 1977, p. 139.

[3] J. L. Burmeister, E. A. Deardorff et C. E. van Dyke, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 170.

[4] δ en parties par million : s = singulet; d = doublet; m = multiplet; intensité entre parenthèses. Référence interne : TMS, solvant $CDCl_3$.

[5] F 315-317° : P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding et R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 2106.

[6] F 275-277° dec : R. S. P. Coutts et P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 2069.

[7] Pour ce complexe, l'analyse élémentaire du carbone est légèrement excédentaire mais les analyses spectrales (RMN et spectrographie de masse) confirment la structure proposée. On relève en particulier sur le spectre de masse les fragments remarquables : M^+, M^+-NCO, M^+-Cp. Par ailleurs, si on oppose le dérivé 2 *d* au sel de sodium du *diméthyl*-2.6 *phénol* en milieu THF, on isole après purification chromatographique (C. C. M. : éluant benzène/hexane/éther : 6/4/0,2) et recristallisation dans le mélange benzène/hexane les deux diastéréoisomères attendus 3 *d* (α et β) (η^5-Cp η^5-Cp' Ti (NCO) O φ) : (3 *d* α : F 152°C; Infrarouge$_{\nu NCO}$ = 2 200 cm^{-1}; RMN : Cp : 6,03 s (5), Cp' = 5,67 t (1)-6,03 m (1)-6,25 t (1), CH $(CH_3)_2$: 1,20 d (6), CH_3 : 2,08 s (3). 3 *d* β : F 158°C, Infrarouge$_{\nu NCO}$ = 2 205 cm^{-1}; RMN = Cp : 6,03 s (5), Cp' = 5,65 t (1)-6,23 m (2); CH $(CH_3)_2$: 1,05 d (3)-1,12 d (3); CH_3 : 2,18 s (3).

[8] H. C. Beachell et S. A. Butter, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1133.

[9] J. Besançon et D. Camboli, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 121. Toutes les valeurs des glissements chimiques données dans cette référence pour le complexe CpCp' $Ti(NCS)_2$ F = 153°C sont décalées de $0{,}11 . 10^{-6}$. Les valeurs corrigées sont respectivement : Cp : 6,46 s (5); Cp' = 6,34 m (3) et $CH(CH_3)_2$: 1,02 d (3)-1,14 d (3).

[10] J. Besançon, D. Camboli, B. Trimaille, M. Colette et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 573.

Laboratoire de Synthèse et d'Électrosynthèse organométallique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Gabriel, 6, boulevard Gabriel, 21100 Dijon.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Élucidation structurale automatique par RMN du carbone 13 : méthode DARC-EPIOS. Recherche d'une relation discriminante structure-déplacement chimique.* Note (*) de **Jacques-Émile Dubois, Michel Carabedian** et **Bernard Ancian**, présentée par Gaston Charlot.

Une fonction discriminante spécifique du déplacement chimique d'un site ^{13}C, foyer d'un $ELCO_b$, ordonné selon les concepts DARC, est proposée. Associant à tous les couples orientés $C_{F_0} - C_{A_i}$, la distribution statistique des effets des environnements extérieurs à l'$ELCO_b$, elle le localise dans un espace orienté multidimensionnel sous-structures-informations (SS/I), base heuristique de la méthode EPIOS.

A discriminant function which relates the carbon-13 chemical shift to an $ELCO_b$, a defined substructure ordered according to the DARC concepts is reported. The statistical association of the external environment effects to every oriented atom pair $C_{F_0} - C_{A_i}$ allows the localisation of the $ELCO_b$ in a multidimensional oriented space (SS/I), used as a heuristic basis for the EPIOS method.

1. Introduction. — La génération automatique par ordinateur, d'une structure inconnue à partir de ses propriétés spectroscopiques suscite actuellement un grand intérêt. La RMN du carbone-13 s'est imposée dans ce domaine comme l'une des techniques les plus précieuses grâce à la possibilité de fournir des informations focalisées sur chaque site carboné d'une molécule.

Deux grandes tendances peuvent être discernées parmi les diverses stratégies actuelles d'élucidation automatique. La première approche, qui est celle de l'informaticien, procède par une description et une analyse purement statistique des spectres RMN ([1], [2]). Le spectre du composé inconnu est comparé au spectre-type caractérisant chacune des grandes classes fonctionnelles considérées (glucides, nucléotides, stéroïdes, etc.). La structure recherchée n'est donc identifiée que si elle appartient à la base de données, ce qui constitue évidemment une limitation majeure de la procédure. Cette méthode signalétique centrée sur la notion de composés témoins et de classe associée n'est pas orientée vers l'établissement d'une relation biunivoque information structurale-déplacement chimique ^{13}C.

Au contraire, la seconde approche calquée sur la démarche pragmatique du physico-chimiste ([3]-[6]), laisse un rôle important à l'intuition de l'utilisateur. A chaque déplacement chimique est associé un ensemble de fragments (atomes, superatomes) : l'élucidation est alors conduite de manière interactive, la structure inconnue étant recherchée pas à pas à partir d'un « puzzle » de réponses du système aux contraintes imposées par l'opérateur.

Clerc [7], quant à lui, détermine la signature d'un spectre au moyen de caractéristiques empiriques complexes groupées en cinq classes spécifiant le nombre de signaux et leur multiplicité dans un intervalle donné. La souplesse de cette méthode la situe à mi-chemin des deux tendances précédentes.

L'absence d'une relation structure-déplacement chimique, suffisamment discriminante interdit l'automatisation complète des stratégies précédentes. La recherche d'une telle relation s'avère donc être un préalable indispensable à toute tentative d'élucidation. Elle fait l'objet de la présente Note.

2. Définition d'un espace orienté de modules structuraux élémentaires. — 2.1. *Principe.* — A l'aide du système topologique DARC [8], un ensemble de modules organisés en Environnements Limités Concentriques Ordonnés ($ELCO_b$) est extrait de la base de données (11 000 structures, 35 000 déplacements chimiques). Ces modules, constitués par un foyer ^{13}C, son environnement A et les liaisons afférentes à A, sont formés

automatiquement par polyfocalisation à partir de la population de référence. Ce sont des entités topologiques de l'information structurale (connectivité du foyer et des atomes A) *ordonnées* et *invariantes* pour les divers environnements externes $\mathscr{E}$. Leur définition tire parti de l'amplitude décroissante des effets α, β, γ et δ sur le carbone Foyer [9], et privilégie l'influence prépondérante de l'environnement immédiat d'un site ^{13}C ([9], [10]). En effet, les perturbations induites par l'environnement externe $\mathscr{E}$, agissent *différentiellement* sur chacun des sites du module en fonction de leurs coordonnées topologiques :

— les atomes de la couche A perçoivent *directement* cette perturbation, modulée par leur propre sensibilité ;

— le foyer la reçoit *atténuée* par ses voisins A_i.

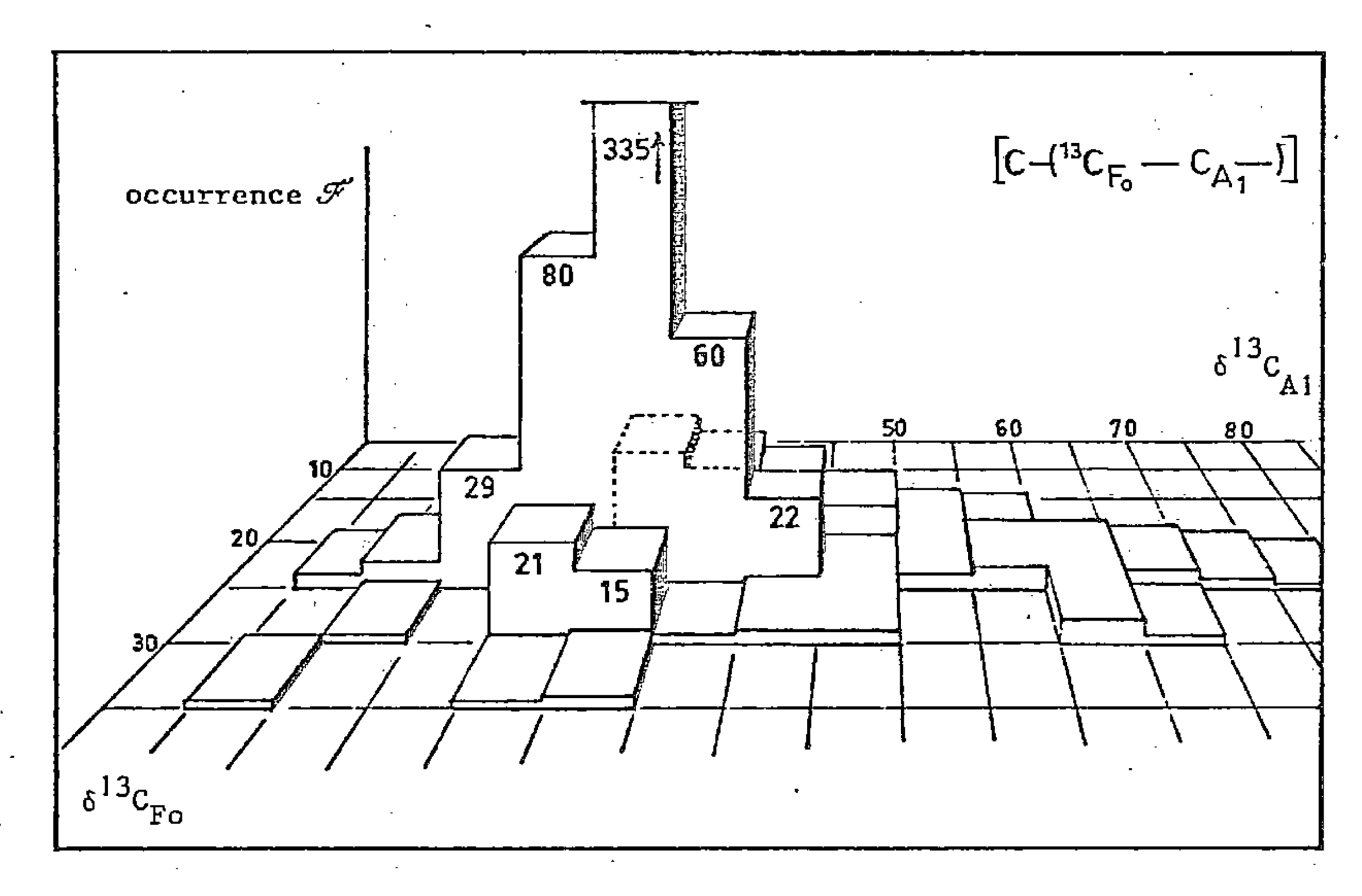


Fig. 1. — Projection sur le plan $\delta^{13}C_{F_0} \times \delta^{13}C_{A_1}$ du nuage associé au module structural. Chacun des éléments du plan ($5 . 10^{-6}$ de côté) est affecté de son occurrence $\mathscr{F}$. L'occurrence maximale pour le module considéré ($\mathscr{F}=335$) apparaît pour $\delta^{13}C_{F_0}$ compris entre 20 et $25 . 10^{-6}$/TMS et $\delta^{13}C_{A_1}$ compris entre 30 et $35 . 10^{-6}$/TMS. Dans cet exemple, le barycentre du nuage appartient également à cet élément d'occurrence maximale, centre d'une zone de grande densité de présence ($\mathscr{F}>10$) contenant 95 % des points.

Le foyer et ses voisins A_i déterminant mutuellement leur sensibilité à l'influence de l'environnement $\mathscr{E}$ [10], les réponses des sites carbonés du module sont implicitement liées et caractéristiques de son topochromatisme propre.

2.2. *Choix d'une fonction discriminante.* — Les différentes valeurs de l'environnement externe $\mathscr{E}$ correspondent aux structures de référence contenant un module donné et fixent donc les valeurs $\delta^{13}C$ du foyer et de ses voisins carbonés A_i. Les déplacements chimiques de carbones vicinaux d'un module sont spécifiquement dépendants dans le cas de populations structurales homogènes.

Dans le cadre d'une banque de données étendue, cette dépendance, exprimée par la corrélation entre les valeurs $\delta^{13}C_{F_0}$ et $\delta^{13}C_{A_i}$ pour chacun des N $(1 \leq N \leq 4)$ couples orientés $C_{F_0}-C_{A_i}$ d'atomes voisins d'un module, constitue alors une *fonction discriminante* de ce dernier. Les N distributions statistiques des points $(\delta^{13}C_{F_0}, \delta^{13}C_{A_i})$ le localisent précisément dans un espace orienté à cinq dimensions $(N_{max}+1)$.

La figure 1 représente le stéréogramme obtenu par corrélation $\delta^{13}C_{F_0}/\delta^{13}C_{A_1}$ pour le module $[C_{A_2}-(C_{F_0}-C_{A_1}-)]$. Il regroupe les réponses des deux sites carbonés C_{F_0} et C_{A_1} aux

perturbations induites par l'ensemble des environnements externes de référence $\mathscr{E}$, contenant l'entité précédente. Il constitue une *description statistique exhaustive* dont les limites et le barycentre sont intrinsèquement liés à la topologie du module considéré.

La corrélation $\delta^{13}C_{F_0}/\delta^{13}C_{A_2}$, relative au second couples d'atomes voisins $[(C_{A_2}-C_{F_0})-C_{A_1}-]$, est complémentaire de la précédente. Elle met en évidence le rôle important de l'ordre, introduit dans la génération du module, en privilégiant successivement chacune des directions de développement du foyer.

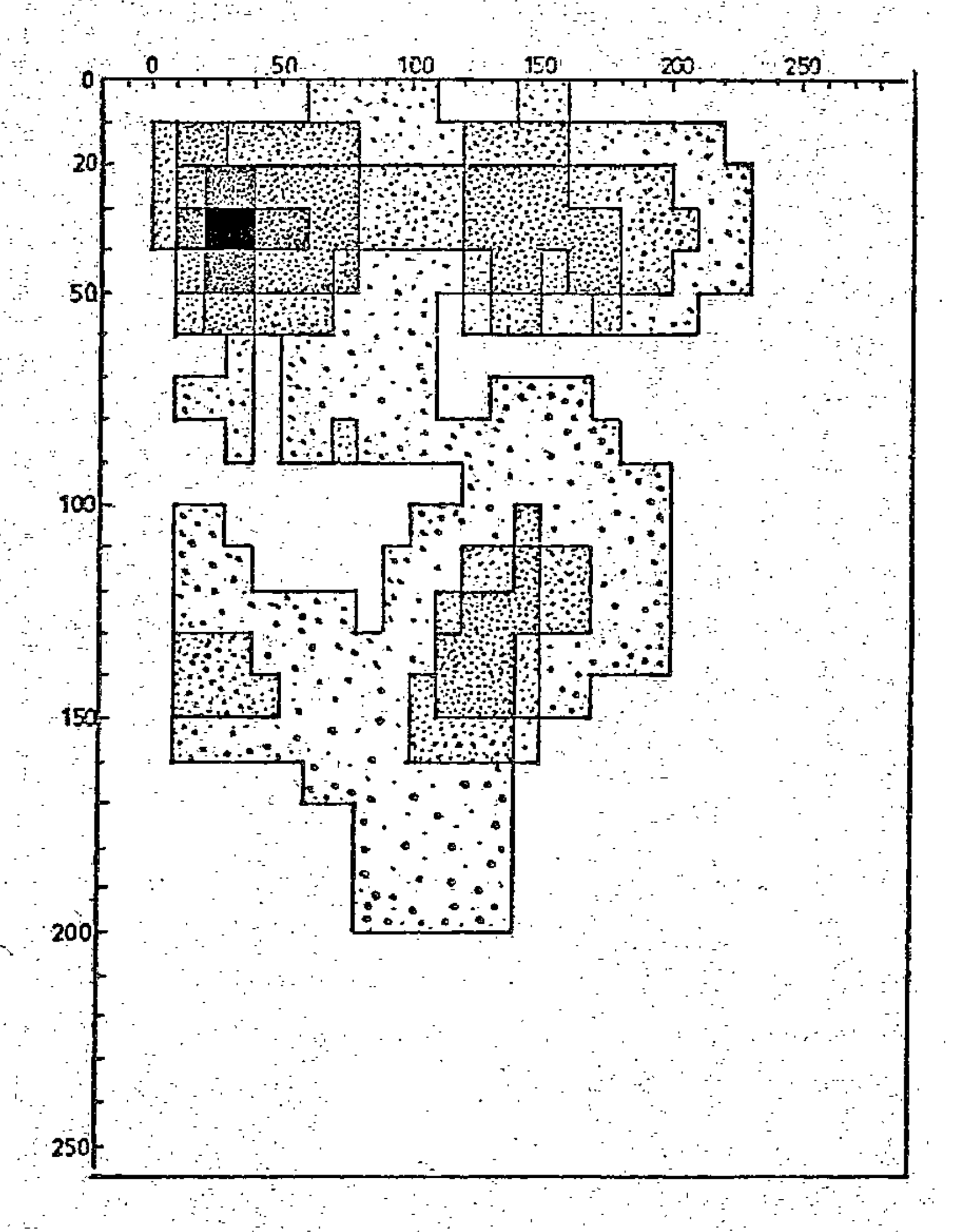


Fig. 2. — Carte complète des projections planes des nuages associés aux modules $[(ELCO_b)_c]\mathscr{E}$. $(ELCO_b)_c$ caractérise des sous-structures ordonnées non cycliques ne contenant que des atomes de carbones; $\mathscr{E}$ est un environnement topochromatique quelconque.

L'ensemble des deux nuages de points obtenus explicite le comportement global particulier du motif considéré en *fonction de la connectivité et du chromatisme des atomes* qui le constituent. Il représente ainsi une *relation discriminante* structure-déplacement chimique dont la figure 1 est une projection sur le plan $\delta^{13}C_{F_0} \times \delta^{13}C_{A_1}$.

2.3. *Génération de l'espace orienté des modules (SS/I).* — L'espace des modules élémentaires constitue un ensemble de référence des informations structurales et spectroscopiques ($\delta^{13}C$) (espace orienté multidimensionnel SS/I).

On constate que les différents stéréogrammes sont souvent simples et le type de réponse unique d'un module aux perturbations induites par les différentes valeurs de $\mathscr{E}$ selon une direction de développement du foyer est assez fréquent. Cependant la relation proposée rend également compte des modifications éventuelles de ce comportement dues à des perturbations spécifiques induites par des valeurs particulières de $\mathscr{E}$ (présence de certains hétéroatomes dans la couche B du foyer, existence d'interactions stériques dans le cas d'environnements très encombrés, etc.).

La figure 2 représente *une carte complète de la répartition des limites des différentes projections planes*, associées à 366 modules ne contenant que *des atomes de carbone et des liaisons simple, double, ou triple non cycliques*. Cette organisation heuristique des données tire parti de *l'ordre DARC introduit dans la description de l'information structurale* et restitue cette dernière sous une forme discriminante essentielle à l'élaboration d'une stratégie d'élucidation automatique. Elle est à la base de la méthode d'Élucidation Progressive par Intersection Ordonnée de Sous-structures (EPIOS) fondée sur la recherche de recouvrement d'$ELCO_b$, candidats pour l'élucidation de la structure cible.

(*) Remise le 31 mars 1980, acceptée le 28 avril 1980.

[1] G. L. Ritter, S. R. Lowry, C. L. Wilkins et T. L. Isenhour, *Anal. Chem.*, 47, 1975, p. 1951.
[2] H. B. Woodruff, C. R. Snelling, C. A. Shelley et M. Munk, *ibid.*, 49, 1977, p. 2075.
[3] R. E. Carhart, D. H. Smith, H. Brown et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 5755.
[4] W. Bremser, M. Klier et E. Meyer, *Org. Magn. Resonance*, 7, 1975, p. 97.
[5] J. Zupan, S. R. Heller, G. W. A. Milne et J. A. Miller, *Anal. Chim. Acta*, 103, 1978, p. 141.
[6] T. M. Mitchell et G. M. Schwenzer, *Org. Magn. Resonance*, 11, 1978, p. 378.
[7] R. Schwarzenbach, J. Meili, H. Könitzer et J. T. Clerc, *Org. Magn. Resonance*, 8, 1976, p. 11.
[8] J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764; J. E. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, p. 900, 905, 913; 1971, p. 839; J. E. Dubois, *Isr. J. Chem.*, 14, 1975, p. 17; J. E. Dubois, in *The Chemical Application of Graph Theory*, A. T. Balaban, éd., Acad. Press, 1976, chap. 11, p. 336; J. E. Dubois et J. C. Bonnet, *Anal. Chim. Acta.*, 112, 1979, p. 245.
[9] D. M. Grant et E. G. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2984.
[10] J. E. Dubois et M. Carabedian, *Org. Magn. Reson.* (sous presse).

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes associé au C.N.R.S., Université Paris-VII, 1, *rue Guy-de-la-Brosse*, 75005 *Paris*.

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Un nouvel exemple d'anion arséniato-chromique. Données cristallographiques sur $K_2HCr_3AsO_{13}$.* Note (*) de **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot,** transmise par Erwin-Félix Bertaut.

On décrit la préparation chimique et les principales caractéristiques cristallographiques de

$K_2HCr_3AsO_{13}$.

Ce sel, isotype du sel d'ammonium correspondant, est monoclinique avec une maille

$a=13,83$ (6), $b=9,291$ (4), $c=9,507$ (4) Å, $\beta=94.24$ (5)°,

renfermant quatre unités formulaires. Le groupe spatial est $P2_1/c$. Ce sel constitue un nouvel exemple d'anion mixte ramifié du type Cr_3XO_{13} (X=P ou As).

We describe chemical preparation and give crystal data for

$K_2HCr_3AsO_{13}$.

This salt, isotypic with the corresponding ammonium salt, is monoclinic with a unit cell

$a=13.83$ (6), $b=9.291$ (4), $c=9.507$ (4) Å, $\beta=94.24$ (5)° *and* $Z=4$.

The space group is $P2_1/c$. This is a new example of a mixed ramified anion XCr_3O_{13} (X=P or As).

INTRODUCTION. — L'existence d'une série d'anions phospho ou arséniato-chromiques de formule générale $XCr_nO_{3n+4}^{3-}$ où x=P ou As est maintenant bien établie grâce à l'étude structurale détaillée d'un certain nombre de sels contenant ces nouveaux types d'anions. Néanmoins les conditions d'obtention de ces anions mixtes ne sont pas encore très clairement établies. Une revue des configurations géométriques de ces anions pour les trois premiers termes de la série a déjà été donnée par les auteurs [1]. Récemment des sels renfermant des anions correspondant au quatrième terme de cette série ($XCr_4O_{16}^{3-}$) ont été décrits par les auteurs ([2], [3], [4]).

L'objet de la présente étude est la description de la préparation chimique et des principales caractéristiques cristallographiques d'un nouvel arséniato-chromate : $K_2HCr_3AsO_{13}$ renfermant un anion du type $Cr_3AsO_{13}^{-3}$ ($n=3$).

PRÉPARATION CHIMIQUE. — On porte à l'ébullition durant quelques minutes une solution concentrée d'arséniate tripotassique et d'acide chromique introduits dans le rapport As/Cr=1/4. La liqueur ainsi obtenue abandonnée à température ambiante laisse d'abord déposer des cristaux de dichromate de potassium, puis, dans un deuxième stade, après filtration de ces derniers, des cristaux de $K_2HCr_3AsO_{13}$. La réaction peut se schématiser ainsi

$$K_3AsO_4+4\,H_2CrO_4 \rightarrow \frac{1}{2}\,K_2Cr_2O_7+K_2HCr_3AsO_{13}+\frac{7}{2}\,H_2O.$$

Les cristaux obtenus sont stables à l'air à température ambiante.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — L'examen de diffractogrammes de $K_2HCr_3AsO_{13}$ et l'étude d'un monocristal montrent que ce composé est isotype du sel correspondant d'ammonium déjà décrit ([5], [6]).

Après affinement par moindres carrés des données angulaires recueillies à l'aide d'un diffractogramme effectué à vitesse lente [1/8 °(θ)/minute] on obtient les paramètres de réseau suivants pour la maille de ce composé

$a=13,83$ (6), $b=9,291$ (4), $c=9,507$ (4) Å, $\beta=94,24$ (5)°.

Cette maille renferme quatre unités formulaires et le groupe spatial est $P\,2_1/c$. $D_x = 2{,}82$. Le tableau fourni le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce composé.

TABLEAU

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $K_2HCr_3AsO_{13}$ effectué en utilisant la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$. Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0	13,79	–	–
1 1 0	7,70	7,73	10
2 0 0	6,89	6,88	8
0 1 1	6,64	–	–
$\bar{1}$ 1 1	6,10	–	–
1 1 1	5,86	5,86	33
2 1 0	5,54	5,55	11
$\bar{2}$ 1 1	4,91	4,92	8
0 0 2	4,74	4,74	9
2 1 1	4,66	–	–
0 2 0	4,65	–	–
3 0 0	4,60 }	4,59	31
$\bar{1}$ 0 2	4,59 }		
1 2 0	4,40	–	–
1 0 2	4,38	4,38	10
0 1 2	4,22	4,22	10
0 2 1	4,17	–	–
3 1 0	4,12 }	4,12	8
$\bar{1}$ 1 2	4,11 }		
$\bar{2}$ 0 2	4,05	4,05	8
$\bar{1}$ 2 1	4,04	–	–
1 1 2	3,96 }	3,96	20
1 2 1	3,96 }		
$\bar{3}$ 1 1	3,87	–	–
2 2 0	3,85	3,85	52
2 0 2	3,78	3,79	22
$\bar{2}$ 1 2	3,71	3,72	24
3 1 1	3,69	–	–
$\bar{2}$ 2 1	3,62	3,62	100
$\bar{2}$ 2 1	3,52	3,52	3
2 1 2	3,50	–	–
4 0 0	3,45	–	–
$\bar{3}$ 0 2	3,43	–	–
0 2 2	3,32	3,33	12
3 2 0	3,27 }	3,27	84
$\bar{1}$ 2 2	3,26 }		
4 1 0	3,23	–	–
$\bar{3}$ 1 2	3,22	–	–
1 2 2	3,19	3,20	14
3 0 2	3,18	–	–
$\bar{3}$ 2 1	3,14	–	–
$\bar{4}$ 1 1	3,13	–	–
$\bar{2}$ 2 2	3,05 }	3,05	7
3 2 1	3,04 }		
1 3 0	3,02	–	–
3 1 2	3,01	–	–
4 1 1	2,996 }	2,994	31
0 1 3	2,992 }		
$\bar{1}$ 1 3	2,967	–	–
0 3 1	2,994	–	–
2 2 2	2,931	2,930	41
$\bar{1}$ 3 1	2,893 }	2,891	9
$\bar{4}$ 0 2	2,892 }		
1 1 3	2,882	–	–
1 3 1	2,866	–	–
2 3 0	2,825 }	2,824	4
$\bar{2}$ 1 3	2,818 }		
4 2 0	2,768	–	–
$\bar{4}$ 1 2	2,761 }	2,759	5
$\bar{3}$ 2 2	2,759 }		
5 0 0	2,758 }		
$\bar{2}$ 3 1	2,730	–	–
$\bar{4}$ 2 1	2,701 }	2,698	6
4 0 2	2,695 }		

Dans ce type de structure qui a été déterminé lors de l'étude du sel d'ammonium, l'anion $AsCr_3O_{13}^{3-}$ a la configuration géométrique donnée ci-dessous :

```
       O            O         O
       |            |         |
O − Cr(1) − O − As − O − Cr(2) − O
       |            |         |
       O            O         O
                    |
              O − Cr(3) − O
                    |
                    O
```

avec des angles Cr(1)–As–Cr(2), Cr(2)–As–Cr(3) et Cr(2)–As–Cr(3) respectivement de l'ordre de 150, 90 et 90°.

(*) Remise le 12 mai 1980.

[1] M. T. AVERBUCH-POUCHOT et A. DURIF, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 21.
[2] M. T. AVERBUCH-POUCHOT et A. DURIF, *J. Solid State Chem.* (à paraître).
[3] M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF et J. C. GUITEL, *J. Solid State Chem.* (à paraître).
[4] M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF et J. C. GUITEL, *J. Solid State Chem.* (à paraître).
[5] M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *J. Solid State Chem.*, 25, 1978, p. 401-402.
[6] M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Acta. Cryst.*, B 34, 1978, p. 3350-3351.

Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., 166 *X*, 38042 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Oxydation du* N-*acétyl* L-*tryptophane amide en milieu acide, sur électrode à pâte de graphite.* Note (*) de **Christine Jakubowicz, Roger Vallot, Liang Tsé Yu** et **Jean Reynaud**, présentée par Gaston Charlot.

Contrairement à la technique classique de l'électrode tournante, la technique de l'électrode à pâte de graphite permet de déterminer les processus élémentaires de l'oxydation électrochimique en milieu aqueux du N-acétyl L-tryptophane amide (NAcTP). Cette oxydation se déroule en deux étapes, chacune d'elles étant un mécanisme du type E. C. Durant la première, NAcTP est oxydée, pour former un carbomonocation. Celui-ci est alors dimérisé. Alors, au cours de la deuxième étape, le dimère ainsi formé est oxydé pour donner un carbodication.
Ce dernier est alors dégradé, les produits de la dégradation subissent ensuite une polymérisation.

Graphite paste electrode allows us to determine elementary processes of the electrochemical oxidation in aqueous media of an electrochemical probe such as N-acetyl L-Tryptophane amide (NAcTP). There are 2 steps in electrochemical oxidation of this compound. Each step is an E. C. mechanism. For first step, there is oxidation of NAcTP giving carbo monocation. The latter is dimerised. In the second step, the dimer is oxidized to the carbodication.
Then, the carbo dication is degraded; degradation product is then polymerised.

Parmi la vingtaine d'amino-acides habituellement rencontrés dans la structure primaire des protéines, seuls le tryptophane (TP), la tyrosine (TYR) et les amino-acides soufrés sont susceptibles d'être oxydés électrochimiquement de manière sélective ([1], [2]). L'oxydation de ces aminoacides aux interfaces chargées, lorsqu'ils sont inclus dans une structure protéique, présente un double intérêt : d'une part, pour suivre les changements de conformation des protéines aux interfaces, d'autre part, pour modifier sélectivement ceux des résidus tryptophanyl ou tyrosyl accessibles à l'interface [3].

En général l'oxydation par voie électrochimique du TP ou de TYR conduit à la formation sur électrode solide d'un film de polymère résistant qui rend souvent difficile l'exploitation mathématique des courbes tension-courant. Nous avons donc recherché des conditions expérimentales qui permettraient d'éliminer au maximum cet inconvénient, ce qui, en pratique, reviendrait à se placer dans des conditions où chaque molécule se trouve suffisamment éloignée des autres à la surface de l'électrode.

Il apparaît, au vu de ces exigences, que l'électrode à pâte de graphite doit être appropriée pour de telles études, puisqu'elle présente une surface de contact de l'ordre de 5 000 cm^2 pour 200 mg de graphite et qu'elle peut utiliser des quantités de matière électro-active de 10^{-8} moles dans nos conditions usuelles. Compte tenu des dimensions moyennes des molécules, ceci correspond à un éloignement moyen entre deux molécules de l'ordre d'une dizaine à une trentaine de fois le diamètre de celles-ci.

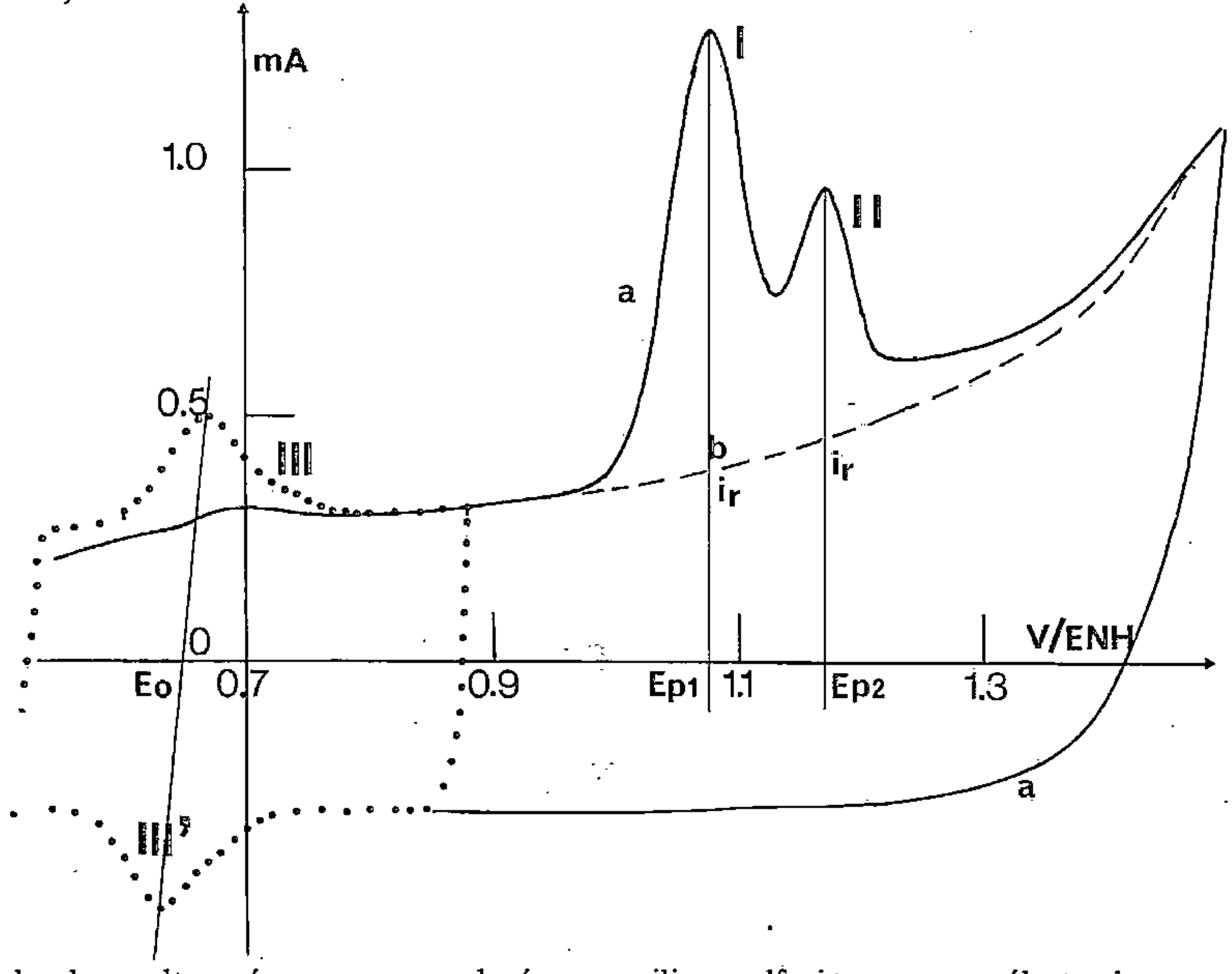
L'étude que nous présentons ici porte uniquement sur le N-acétyl tryptophane amide (NAcTP) où les deux fonctions amino-acide ont été bloquées comme c'est le cas du tryptophane dans les protéines.

Nous avons utilisé la technique mise au point antérieurement pour l'étude des produits organiques insolubles ou peu solubles ([4], [5]). Le milieu électrolytique est constitué par H_2SO_4N. Les mesures sont effectuées à 25°C, sous barbotage d'azote.

Les résultats expérimentaux peuvent se résumer ainsi :

— on observe, au cours du premier balayage en oxydation, un pic I, situé vers 1 075 mV/ENH, lorsque la quantité de produit est inférieure à 3 µg (dispersé dans 200 mg de graphite). La quantité d'électricité échangée est de 1 eq/mole. Lorsque l'électrode contient plus de 5 µg de produit, on constate l'apparition d'un second pic II. L'amplitude de ce pic

croît et atteint progressivement celle du premier pic (*fig.* 1). La quantité d'électricité correspondant aux deux pics est supérieure à 2 eq/mole, lorsque les deux pics sont égaux. Au cours du balayage cathodique retour et lors des cycles ultérieurs, le ou les pics I et II ne sont plus observés;



Allure générale des voltampérogrammes relevés en milieu sulfurique N, sur électrode contenant 10 µg de NAcTP/200 mg de graphite : courbe (*a*), 1er balayage en oxydation; courbe (*a*), balayage cathodique retour; courbe (*b*), balayages ultérieurs; courbe ..., balayages partiels; ----, courant résiduel.

— consécutivement à cette oxydation irréversible, on note l'existence d'un couple de pics stables III et III', observable au cours des balayages ultérieurs dont le potentiel $E_0=(E_{0x}+E_{red})/2$ est situé vers 650 mV/ENH. La surface de ces pics correspond à une quantité d'électricité égale à 0,2-0,3 éq/mole;

— le potentiel du pic I, corrigé de la chute ohmique (Ep_1-rip_1 · r étant la résistance de l'électrode, ip_1 l'intensité du courant au sommet du pic I), décroît de 30 mV quand la vitesse de balayage diminue d'un facteur de 10 et augmente de 30 mV, quand la quantité de produit diminue d'un facteur de 10.

Le potentiel corrigé du pic II présente le même comportement vis-à-vis de la variation de la vitesse de balayage. En revanche, il est indépendant vis-à-vis de la masse de produit inclus dans l'électrode.

L'analyse logarithmique du pied du premier pic conduit à un « nombre apparent d'électrons » de 2. Celle du pic II n'est pas possible;

— l'ensemble de ces pics est relié à l'oxydation du NAcTP adsorbé sur les particules de graphite, aucune désorption n'ayant été observée lorsque l'électrode était immergée dans une solution sulfurique N.

Ces résultats expérimentaux sont en accord, pour chacun des deux pics irréversibles, avec le schéma réactionnel EC suivant :

$$\mathrm{Red}_{ads}-ne \rightleftarrows \mathrm{Ox}_{ads}$$

$$p\,\mathrm{Ox}_{ads} \rightarrow \mathrm{A}_{ads}\quad \frac{d\,|\mathrm{A}_{ads}|}{dt}=\mathrm{K}\,|\mathrm{Ox}_{ads}|^{\mathrm{P}}.$$

Ce schéma réactionnel a été traité théoriquement par Laviron pour $p=1$ [6] et $p=2$ [7].

Le cas où p est quelconque peut être résolu en généralisant les traitements mathématiques développés par cet auteur pour les électrodes en couche mince [8].

Si l'on admet le schéma réactionnel EC pour l'oxydation du NAcTP, la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux conduit aux schémas réactionnels du type :

Pic I :

(1) $$\mathrm{Tr} - e \rightleftharpoons \mathrm{Tr}^{+\cdot},$$

(2) $$2\,\mathrm{Tr}^{+\cdot} \rightarrow \mathrm{A} + 2\,\mathrm{H}^{+}.$$

A :

Pic II :

(3) $$\mathrm{A} - 2e \rightleftharpoons \mathrm{A}^{+\cdot+\cdot},$$

(4) $$\mathrm{A}^{+\cdot+\cdot} \rightarrow \mathrm{B}^{\cdot\cdot} + 2\,\mathrm{R}',$$

(5) $$m\,\mathrm{B}^{\cdot\cdot} \rightarrow (\mathrm{B})_m.$$

$\mathrm{B}^{\cdot\cdot}$:

ou

R′ étant les résidus correspondants du NAcTP.

La réaction (4) est supposée très lente devant (5).

En ce qui concerne la formation du couple de pics III et III′, deux hypothèses sont envisageables :

(*a*) :

(1) $$\mathrm{Tr} - e \rightleftharpoons \mathrm{Tr}^{+\cdot},$$

(6) $$\mathrm{Tr}^{+\cdot} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{TrOH} + \mathrm{H}^{+},$$

(7) $$\mathrm{TrOH} \rightarrow \mathrm{TrO} + \mathrm{H}^{+} + e.$$

On suppose que (6) est beaucoup plus lente vis-à-vis de (7).

Un tel mécanisme ne peut en effet être totalement écarté même si la compétitivité comme nous venons de le montrer est très en faveur de (2), et dans ce cas le couple III/III′ correspondrait à l'équilibre rédox :

$$\rightleftharpoons \quad + 2\,\mathrm{H}^{+} + 2\,e$$

(*b*) :

(1) $$\mathrm{Tr} - e \rightleftharpoons \mathrm{Tr}^{\dot{+}},$$

(8) $$2\,\mathrm{Tr}^{\dot{+}} + \mathrm{G} \rightarrow \mathrm{G}^{\dot{+}\dot{+}} + \mathrm{Tr},$$

(9) $$2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{G}^{\dot{+}\dot{+}} \rightarrow \mathrm{G(OH)_2} + 2\,\mathrm{H}^{+}.$$

(10) $\mathrm{G(OH)_2}$ { HO OH ⇌ O O $+ 2\,\mathrm{H}^{+} + 2e$

Le couple III/III′ correspondrait alors à (10).

Les travaux sont actuellement en cours pour départager les différentes hypothèses envisagées.

En conclusion, ces résultats montrent l'intérêt et les possibilités de l'électrode à pâte de graphite pour l'étude des composés organiques et biologiques, en particulier les amino-acides, qui sont susceptibles de donner des couches passivantes, lors de leur oxydation électrochimique.

(*) Remise le 28 avril 1980.

[1] J. A. Reynaud et B. Malfoy, soumis à *J. Electroanal. Chem.*
[2] J. A. Reynaud et B. Malfoy, soumis à *J. Electroanal. Chem.*
[3] J. A. Reynaud, B. Malfoy et A. Bere, *Bioelectrochemistry and Bioenergetic* (à paraître).
[4] S. Baudouin, R. Vallot et L. T. Yu, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 5.
[5] A. N. 'Diaye, R. Vallot et L. T. Yu, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 69.
[6] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 35, 1972, p. 333.
[7] E. Laviron, *Electrochimica Acta*, 16, 1971, p. 409.
[8] V. Plichon et E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 71, 1976, p. 143.

C. J., R. V. et L. T. Y. : *Laboratoire d'Énergétique électrochimique, E.R.A. n°* 469, *U.E.R. de Sciences, Université Paris - Val-de-Marne, avenue du Général-de-Gaulle*, 94010 *Creteil Cedex;*

J. R. : *Centre de Biophysique moléculaire, C.N.R.S.,* 1 *A, avenue de la Recherche scientifique*, 45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE NUCLÉAIRE ET RADIOCHIMIE. — *Mise en évidence d'un nouveau degré d'oxydation de l'einsteinium : l'einsteinium (IV).* Note (*) de **Georges Bouissières, Bruno Jouniaux, Yvette Legoux, Jean Merinis,** présentée par Fernand Gallais.

Les composés fluorés de Cm, Bk, Cf, Es ont été étudiés par thermochromatographie. Les résultats obtenus permettent de conclure à l'existence en phase gazeuse de EsF_4, fluorure qui correspond à la valence IV encore inconnue de l'einsteinium.

Fluoride compounds of Cm, Bk, Cf, Es have been studied by the thermochromatographic method. The results obtained show that un unknown fluoride of Es is formed in gaseous state: EsF_4 which corresponds to a new oxidation state of Es.

L'einsteinium, élément 99, appartient à la série des actinides pour laquelle on observe, à partir du curium (Z=96), une prédominance de la valence III. Néanmoins, la valence IV peut être stabilisée par formation de composés fluorés en raison de la forte électronégativité de l'atome de fluor et, effectivement, les tétrafluorures de curium, berkélium et californium ont été préparés ([1], [2], [3]). Nous avons repris l'étude de ces composés par la méthode thermochromatographique et montré que l'einsteinium se comporte de façon analogue, ce qui a permis de conclure à l'existence en phase gazeuse de la molécule EsF_4.

Méthode expérimentale. — La thermochromatographie est une méthode d'analyse [4] s'appliquant à des quantités de matière extrêmement faibles (inférieures à 10^{-7} g) et donc bien adaptée à l'étude des composés des éléments transuraniens lourds qui ne peuvent être produits qu'en faible quantité par réaction nucléaire. Cette méthode, variante de la chromatographie gaz-solide, consiste à suivre la migration d'un radioélément qui s'effectue par adsorptions et désorptions successives, dans un tube capillaire parcouru par un gaz de nature appropriée et le long duquel est établi un gradient de température. La vitesse de migration du radioélément décroît de façon exponentielle jusqu'à devenir pratiquement nulle dans une zone du tube dont la température est nommée « température caractéristique du dépôt : T_c ». On a remarqué, pour un système gaz-solide donné et pour une série d'éléments comme ceux qui nous intéressent ici, une variation de T_c linéaire importante en fonction de la valence de l'élément et, pour une valence donnée, une variation faible et monotone de cette température en fonction du rayon atomique de l'élément.

Les tétrafluorures de Cm, Bk, Cf et Es ont été étudiés à l'aide d'une colonne thermochromatographique en nickel de 2 mm de diamètre intérieur, parcourue par un courant de fluor purifié, et dont les températures extrêmes sont 815 et 400°C; la durée des expériences était de 24 h.

Résultats. — Les expériences ont été réalisées avec les radionucléides : ^{244}Cm, ^{249}Bk, ^{252}Cf, ^{254}Es, en quantités de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-12} g (10^{11} à 10^9 atomes). Les principaux résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Composé formé	T_c	Rendement de volatilisation (%)
CmF_4	691	100
BkF_4	664	100
CfF_4	662	100
EsF_4	695	50

On observe que l'einsteinium se comporte de façon analogue à celle des éléments le précédant dans la série, ce qui permet de conclure à l'existence en phase gazeuse du tétrafluorure EsF_4. Néanmoins, la vitesse de formation de celui-ci est plus faible puisque le rendement de volatilisation est de l'ordre de 50 % après 24 h d'expérience, alors que pour les autres composés, il atteint 100 %.

(*) Remise le 2 juin 1980.

[1] L. B. Asprey, F. H. Ellinger, S. Fried et W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5825.
[2] L. B. Asprey et T. K. Keenan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 4, 1968, p. 537-541.
[3] R. G. Heine et L. B. Asprey, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 9, 1973, p. 869-874.
[4] J. Merinis et G. Bouissières, *Radiochimica Acta*, 12, 1969, p. 140-152.

Laboratoire de Radiochimie,
Institut de Physique nucléaire, B. P. n° 1, 91406 *Orsay Cedex.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Élucidation structurale automatique par RMN du carbone-13 : méthode DARC-EPIOS. Description de l'élucidation progressive par intersection ordonnée de sous-structures.* Note (*) de **Jacques-Émile Dubois, Michel Carabedian** et **Bernard Ancian,** présentée par Gaston Charlot.

La méthode DARC-EPIOS élucide une structure (S) de spectre RMN ^{13}C connu (I) par la combinaison de sous-structures (SS) extraites de l'espace discriminant (SS/I). Les fragments candidats sont accrochés par des pivots communs selon une règle de croissance fondée sur la conservation de leur connectivité dans les parties structurales homomorphes, acquises par défocalisation interfragmentaire.

The DARC-EPIOS method elucidates a chemical structure S from its carbon-13 spectrum I by the combination of $ELCO_b$ substructures which are extracted from the discriminant space (SS/I). The candidate fragments are assembled by common pivot nodes, according to a growth rule which saves the node connectivity in the homomorph structural parts. An interfragmentary defocusing process controls the acquisition of these parts.

La méthode DARC-EPIOS recherche automatiquement la ou les structures chimiques compatibles avec le spectre observé. Basée sur l'espace discriminant sous-structure/information (SS/I) précédemment défini [1], elle permet :

— d'associer à tout déplacement chimique donné du spectre un site carboné appartenant à un ou plusieurs modules de cet espace;

— de combiner de manière *progressive* et *ordonnée* l'ensemble des modules candidats.

Principe. — Croissance progressive et ordonnée vers une structure-cible.

La structure à élucider est acquise progressivement par propagation sphérique suivant les différentes directions de développement d'un foyer intégrant peu à peu l'information structurale confirmée par la conservation de la connectivité des foyers précurseurs. La croissance est formalisée en fonction d'un ordre permettant l'acquisition automatique de la structure. Au stade initial de la procédure, des modules structuraux ($ELCO_b$), localisés dans l'espace orienté SS/I par des couples arbitraires (δ_i, δ_j) de déplacements chimiques extraits du spectre observé sont sélectionnés. Par un processus itératif de recouvrement multidimensionnel de modules ayant des sites communs, on aboutit à la création :

— d'une *sphère centrale probable* constituant un *nouveau foyer* de développement;

— d'une *couronne médiane candidate* regroupant les sites A résiduels et leur connectivité;

— d'un *environnement externe* contenant le potentiel structural restant à acquérir.

L'accroissement de la sphère centrale, conditionnée par la topologie de la couronne médiane, s'achève avec l'acquisition complète de l'environnement externe, c'est-à-dire avec l'obtention d'une structure compatible avec le spectre observé.

1. Sélection des modules élémentaires $ELCO_b$: défocalisation interne et intersection structurale. — Les comportements statistiques $\delta\,^{13}C$ de tous les doublets de sites carbonés adjacents constitutifs d'un $ELCO_b$, module structural élémentaire, le localisent dans l'espace orienté multidimensionnel SS/I préalablement établi [1]. La sélection de l'un de ces modules suppose donc l'existence, dans chacune des dimensions de l'espace SS/I, d'un doublet orienté F_0-A de sites carbonés de déplacements chimiques respectifs δ_{F_0}, δ_A dans le spectre observé.

Tous les couples possibles (δ_i, δ_j) de déplacements chimiques observés constituent les éléments d'une matrice d'interrogation Δ. Parmi ceux-ci, seuls les couples appartenant à un ou plusieurs modules de l'espace SS/I correspondent effectivement à deux atomes de carbone liés. L'élément matriciel (δ_j, δ_i), transposé de l'élément (δ_i, δ_j) permet pour un doublet

d'atomes C_i et C_j donné, une transposition des rôles de foyer F_0 et de voisin A. *Cette défocalisation intramodulaire* [2] *entraîne un recouvrement des informations structurales* liées à un carbone de déplacement chimique donné, pris successivement comme foyer F_0, puis commme voisin A.

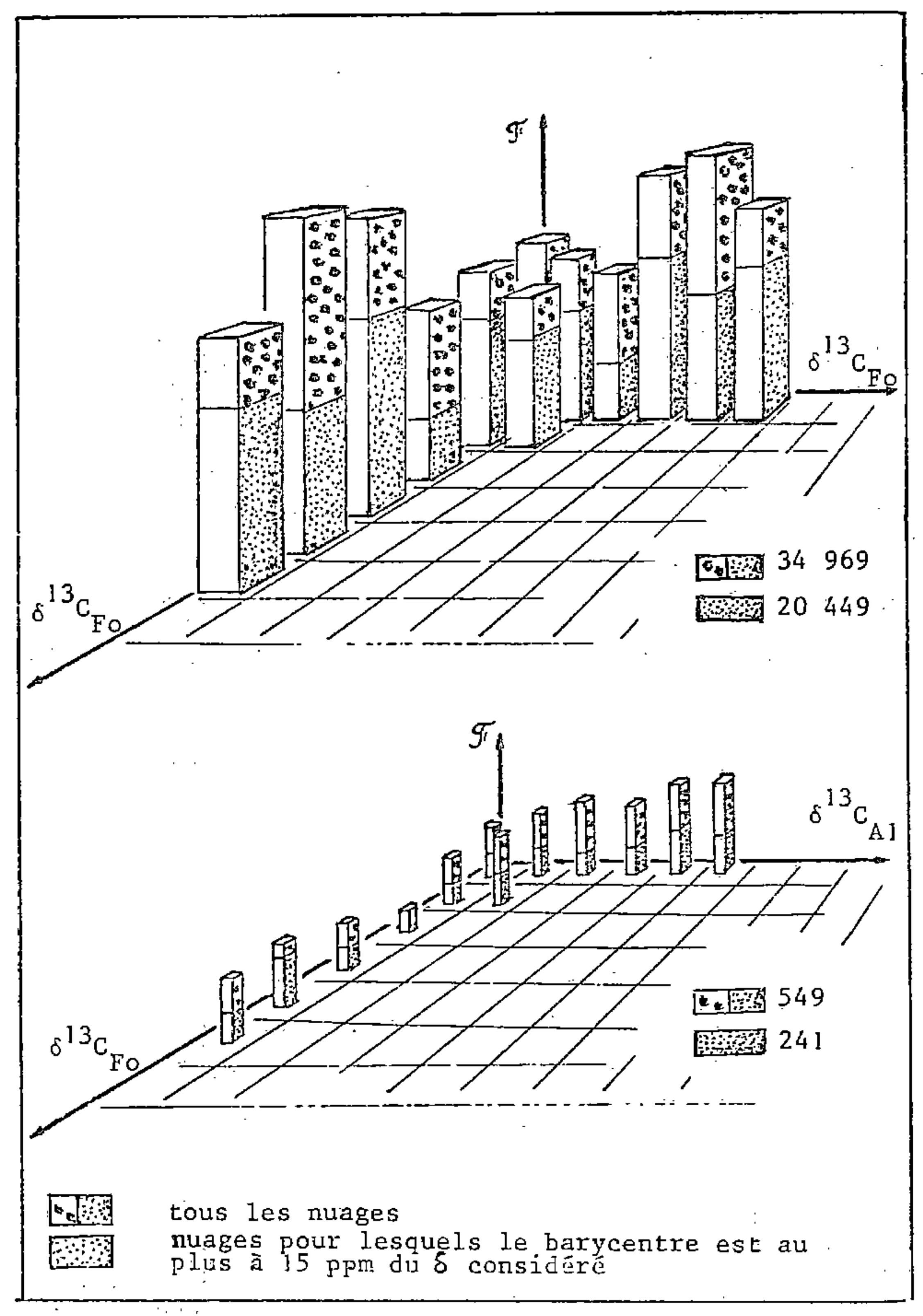
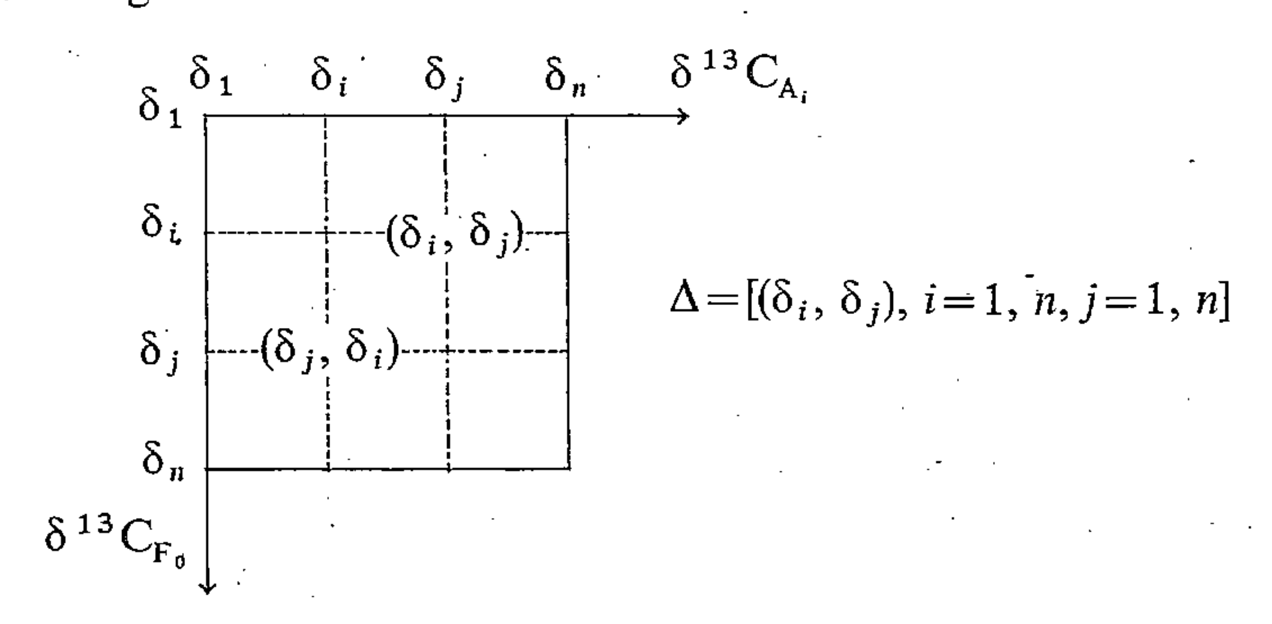


Fig. 1. — Caractère discriminant de la sélection d'$ELCO_b$ par couple de $\delta\,^{13}C$. (*a*) $\mathscr{F}$, nombre de combinaisons d'$ELCO_b$ nécessaire pour un couple de valeurs $\delta\,^{13}C$ du spectre observé. Les $ELCO_b$ sont sélectionnés en fonction de la seule valeur $\delta\,^{13}C_{F_0}$ de leur foyer; (*b*) $\mathscr{F}$, nombre d'$ELCO_b$ retenus pour chaque couple de valeurs $\delta\,^{13}C$ du spectre observé. Les $ELCO_b$ sont sélectionnés en fonction d'un couple ($\delta\,^{13}C_{F_0}$, $\delta\,^{13}C_{A_i}$), correspondant à l'un de leurs doublets orientés $C_{F_0}-C_{A_i}$.

Matrice d'interrogation Δ :



L'intersection de la matrice Δ et de l'ensemble des projections planes $\delta^{13}C_{F_0} \times \delta^{13}C_{A_i}$ ($i_{max}=4$) de l'espace orienté SS/I conduit à la constitution de listes de modules, associées à chaque élément de Δ. Ces listes, ordonnées en fonction de la distance des points (δ_i, δ_j) du barycentre des nuages de points impliqués, contiennent outre les motifs réellement constitutifs de la structure recherchée des modules qui seront éliminés au cours de l'étape suivante du traitement d'élucidation. La figure 1 met en évidence l'avantage de cette sélection par couples (δ_i, δ_j) de doublets orientés F_0-A d'ELCO$_b$, par rapport à une sélection basée uniquement sur le déplacement chimique de leur foyer.

2. Génération de fragments intermédiaires par défocalisation intermodulaire et conservation de la connectivité des foyers élémentaires. — Les fragments intermédiaires sont formés dans une seconde étape par comparaison des modules candidats pour des couples transposés de déplacements chimiques (δ_i, δ_j)/(δ_j, δ_i). L'existence d'un homomorphe commun à deux de ces modules, centrés sur les foyers C_i et C_j, sauvegardant leur connectivité, conditionne leur union. Les motifs ne satisfaisant pas cette condition nécessaire, au terme de la comparaison, et qui reflètent une absence de cohérence interne, sont définitivement éliminés. La procédure est illustrée sur l'exemple ci-dessous.

Exemple. — Recherche de l'homomorphisme commun à deux modules conservant la connectivité des foyers de l'intersection.

Interrogation (δ_i, δ_j) :

(1) $-C-{}^{13}C_i=C_j\langle$

Interrogation (δ_j, δ_i) :

(2) ${}^{13}C_j(=C^i-)(-C)$ ou (3) ${}^{13}C_j(=C_i-)(-C)(-C)$

$-C-C_i=C_j(-C-)(-C)$

L'intersection des modules (1) et (2) ne respecte pas la connectivité du carbone C_j; le module (2) est rejeté.

L'intersection des modules (1) et (3) conserve la connecticité de deux foyers; l'union de ces deux motifs crée un recouvrement de l'homomorphe commun et forme un nouveau fragment intermédiaire.

L'union de deux modules élémentaires, centrés respectivement sur les noyaux C_i et C_j, engendre un fragment intermédiaire, organisé concentriquement autour d'un nouveau foyer complexe centré au barycentre des foyers élémentaires. Il inclut les sites C_i et C_j ainsi que les liaisons afférentes et constitue un motif structural probable.

Par contre, *la couronne médiane*, formée par les voisins A des atomes C_i, C_j et leurs liaisons, représente une « proposition » du système, *non confirmée* à ce stade de la génération. Elle impose cependant les contraintes structurales à l'accroissement du foyer complexe. Ainsi, seuls les fragments susceptibles d'être unis dans toutes leurs dimensions, c'est-à-dire selon toutes les directions de développement des sites constitutifs du foyer complexe, sont conservés. Ils constituent ainsi la base du processus de génération structurale (*fig.* 2).

L'ordre introduit dans la description des modules a l'avantage d'orienter la recherche de l'homomorphisme commun dans une seule direction de développement des foyers concernés. La combinatorique intermodulaire des motifs correspondants à des couples transposés de $\delta\,^{13}C$ est ainsi réduite de façon importante.

3. CROISSANCE PROGRESSIVE PAR DÉFOCALISATION INTERFRAGMENTAIRE. — La démarche adoptée (*fig.* 2), repose sur l'intégration progressive à un foyer croissant des fragments intermédiaires ayant un site commun avec celui-ci. La propagation autour de ce foyer complexe d'une couronne médiane floue de profondeur constante assure l'acquisition de la structure en fixant les conditions topologiques à l'accrochage d'un fragment de base. Les sites carbonés, appartenant au foyer et situés à la lisière de la couronne floue, constituent donc les pivots des différentes directions de développement de ce foyer complexe. Le processus est itéré jusqu'à obtention d'une structure finale compatible avec le spectre observé (*fig.* 2).

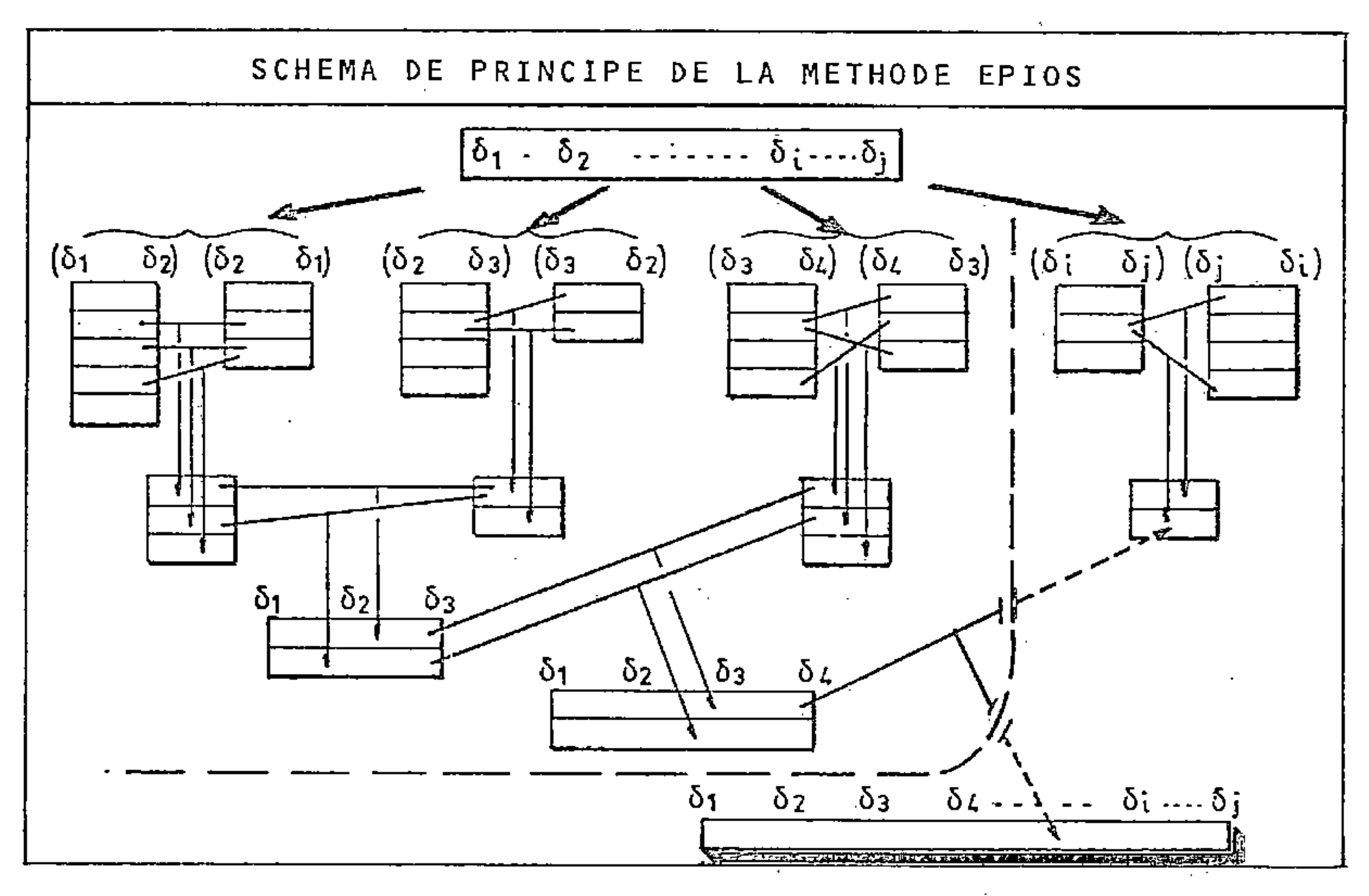


Fig. 2

Le traitement exposé ici est basé uniquement sur les valeurs de déplacement chimique d'un spectre carbone-13; des informations supplémentaires diverses, tant au niveau du spectre (multiplicité des pics) qu'au niveau de la structure recherchée (présence ou non de certains atomes, nature des groupements fonctionnels) peuvent aisément être intégrés à ce traitement pour l'optimiser.

(*) Remise le 31 mars 1980, acceptée le 28 avril 1980.

[1] J. E. DUBOIS, M. CARABEDIAN et B. ANCIAN, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 369.

[2] J. E. DUBOIS et D. LAURENT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 608; J. E. DUBOIS in *The Chemical Applications of Graph Theory*, A. T. BALABAN, éd., Acad. Press, 1976, chap. 11, p. 336.

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes associé au C.N.R.S.
Université Paris-VII, 1, *rue Guy-de-la-Brosse*, 75005 *Paris*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la structure cristalline des phases $Yb_{15}C_{19}$ et $Lu_{15}C_{19}$.* Note (*) de **Joseph Bauer** et **Hubert Bienvenu,** présentée par Jacques Bénard.

L'identification et la caractérisation des carbures $Yb_{15}C_{19}$ et $Lu_{15}C_{19}$ ont été établies par des méthodes radiocristallographiques et métallographiques. Ces carbures, isotypes de $Sc_{15}C_{19}$, représentent une transition entre les monocarbures et les dicarbures. C'est pourquoi nous les appelons « carbures de transition ».

The identification and characterization of the carbides $Yb_{15}C_{19}$ and $Lu_{15}C_{19}$ have been established by X-ray diffraction analysis. They have the same crystal structure as $Sc_{15}C_{19}$. As these phases are transitional between the monocarbides and the dicarbides, we call them « transition carbides ».

INTRODUCTION. — Dans le domaine de composition du sesquicarbure, la plupart des lanthanides et des actinides présentent une structure cubique centrée (groupe spatial $I\bar{4}3d$) de type Pu_2C_3. Cependant, les terres rares yttriques ne présentent cette structure qu'à haute pression ([1], [2], [3]). Spedding et coll. [4] ont préparé de manière systématique les sesquicarbures de terres rares à pression ambiante et ont remarqué que le sesquicarbure d'holmium se présente sous deux variétés allotropiques, une étant de type Pu_2C_3, l'autre de type Y_2C_3, alors que les terres rares yttriques Er, Tm et Lu ne présentent que la modification de type Y_2C_3. Ces auteurs ont également noté que l'ytterbium forme, dans ce domaine de composition, un composé de structure apparemment différente. Haschke et Eick [5] ont proposé une indexation des clichés de diffraction des rayons X sur la base d'une maille monoclinique de paramètres : $a=7{,}070$ Å; $b=7{,}850$ Å; $c=5{,}623$ Å; $\beta=90{,}00°$. La composition de cette phase donnée par les auteurs est $YbC_{1,25+y}$ avec $0 < y < 0{,}16$. Cette composition est en excellent accord avec le diagramme de phases du système binaire Y-C déterminé par Storms [6] qui met en évidence un petit domaine d'homogénéité pour la phase appelée Y_2C_3 ($1{,}25 < C/Y < 1{,}36$ à 1 900 K). Il est à noter que ce rapport C/Y est nettement inférieur à celui correspondant à la composition idéale du sesquicarbure ($C/Y=1{,}5$). Une formule de stœchiométrie idéale $M_{15}C_{19}$ a été déterminée par H. Jedlicka [7] pour le « sesquicarbure » de scandium. La structure de cette phase est tétragonale, pseudo-cubique, avec les paramètres : $a=7{,}50$ Å, $c=15{,}0$ Å; $c/a=2{,}0$. Le groupe spatial est $P\bar{4}2_1c$, avec deux motifs « $Sc_{15}C_{19}$ » par maille unitaire. D'autre part, Bauer et Nowotny [8] ont montré que la phase appelée précédemment Y_2C_3 est en fait isotype de $Sc_{15}C_{19}$, également pseudo-cubique et la formule correcte de cette phase est $Y_{15}C_{19}$. L'erbium présente également cette phase, tétragonale, mais qui, dans ce cas, n'est plus pseudo-cubique ($c/a=1{,}977$) [9]. Le but de notre travail est de mettre en évidence d'éventuelles similitudes entre les « sesquicarbures » d'ytterbium et de lutétium et les phases citées précédemment.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Nous avons utilisé comme mode préparatoire la synthèse directe à partir des métaux purs et du carbone. Les produits de départ (Yb à 99,9 % fourni par Rare Earth Products Limited, Lu à 99,9 % fourni par Cerac, C à 99,999 % fourni par Le Carbone Lorraine) sous forme de poudre, ont été intimement mélangés et pastillés à froid en cylindres de diamètre 8 mm et de masse égale à 1 g environ. Compte tenu de la tension de vapeur très élevée de l'ytterbium, l'échantillon de composition initiale « $Yb_{15}C_{19}$ » a été enfermé dans un creuset de tantale, rendu étanche après soudure à l'arc sous courant d'argon. Le creuset de tantale a été porté à une température comprise entre 2 000 et 2 100°C pendant 5 mn au four à induction sous atmosphère inerte, puis refroidi rapidement. L'échantillon de composition initiale « $Lu_{15}C_{19}$ » a été fondu au four haute fréquence sur nacelle de cuivre

refroidie, sous atmosphère d'argon, vers 2 000°C, puis recuit à 1 650°C pendant 1 h. Par arrêt brusque du générateur haute fréquence, nous avons provoqué ce refroidissement rapide de l'échantillon qui a éclaté en plusieurs morceaux sous l'effet des contraintes thermiques. Les échantillons ont été examinés par micrographie et par diffraction des rayons X. Les clichés Debye-Scherrer ont été pris à l'aide d'une chambre de 114,6 mm de diamètre, avec le rayonnement K_α du cuivre. Les échantillons ont été placés dans un tube de Lindemann scellé de façon à s'affranchir de l'hydrolyse très rapide provoquée par l'humidité de l'air. Du fait de la grande absorption des métaux utilisés et de la taille du tube de Lindemann, nous avons apporté sur les mesures des angles θ la correction

(10) $$\underset{\text{(rad)}}{\Delta\theta} = \frac{r}{2R}\cos^2\theta.$$

Les calculs des angles de diffraction et des intensités relatives correspondantes ont été effectués à l'aide du programme « A Fortran IV program for the intensity calculation of powder patterns, 1969 version » de K. Yvon, W. Jeitschko et E. Parthé. Les paramètres de maille ont été affinés à l'aide du programme « Crystal lattice constants détermination » de J. Gvildys.

RÉSULTATS. — L'étude métallographique révèle une structure monophasée de la matrice $TR_{15}C_{19}$ avec quelques petites inclusions d'une autre phase qui a été identifiée comme étant l'hypocarbure $TR\,C_x$. La comparaison des clichés Debye-Scherrer de nos échantillons avec celui de la phase $Er_{15}C_{19}$ met en évidence une parfaite analogie entre les séquences de raies et leurs intensités relatives. L'indexation des raies se calque aisément sur celle de $Er_{15}C_{19}$. Les intensités calculées sur la base des positions atomiques données dans le tableau I sont en excellent accord avec les intensités observées comme le montre le tableau II.

TABLEAU I

Position des atomes dans $TR_{15}C_{19}$ ($P\bar{4}2_1C$-D_{2d}^4)

	x	y	z
TR_I en 8 (*e*)	0,402 1	0,199 3	0,980 0
TR_{II} en 8 (*e*)	0,098 2	0,282 3	0,159 3
TR_{III} en 8 (*d*)	0,715 7	0,098 2	0,142 3
TR_{IV} en 4 (*c*)	0,500 0	0,500 0	0,819 8
TR_V en 2 (*a*)	0,000 0	0,000 0	0,000 0
C_I en 8 (*e*)	0,712	0,118	0,992
C_{II} en 8 (*e*)	0,384	0,200	0,133
C_{III} en 8 (*e*)	0,436	0,208	0,212
C_{IV} en 8 (*e*)	0,806	0,375	0,179
C_V en 4 (*c*)	0,000	0,000	0,165
C_{VI} en 2 (*b*)	0,000	0,000	0,500

Les résultats, densités calculées et paramètres mesurés, puis affinés à l'aide du programme de J. Gvildys, sont les suivants :

	a	c	c/a	d_c
$Yb_{15}C_{19}$	7,906 (2)	15,539 (4)	1,965	9,654
$Lu_{15}C_{19}$	7,873 (2)	15,518 (4)	1,971	9,848

TABLEAU II

Indexation du cliché Debye-Scherrer de $Yb_{15}C_{19}$. Rayonnement CuK_{α_1} ($\lambda = 1,540\,56$ Å). *L'intensité* $I = mF^2 [(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2\theta\cos\theta)]$ *est normée par rapport à la réflexion la plus forte ayant l'intensité* 100, *sans correction d'absorption.*

(h,k,l)	$\sin^2\theta.10^3$ (mesuré)	$\sin^2\theta.10^3$ (calculé)	I (évaluée)	I (calculée)
210	47,6	47,5	tf	6
212	57,5	57,3	m	32
213	69,6	69,6	TF	100
214	87,0	86,8	F	47
006	88,7	88,5	m	30
310	95,0	94,9	F	35
311	97,6	97,4	F	49
106	97,6	97,9		5
205	99,1	99,5	tttf	1
215	108,7	108,9	tttf	1
313	117,3	117,0	f	11
107	129,6	129,9	ttf	3
216	136,1	135,9	ttf	4
315	156,1	156,4	tf large	4
316	183,6	183,4	m	17
420	190,1	189,9	m	18
421	192,9	192,3	m.f	12
317	215,4	215,3	m	17
327	243,2	243,8	tf	5
219	247,7	245,5	f	7
432	247,7	247,1	large	5
503	259,9	259,4	F	12 25
433				
434	276,9	276,6	f	9
426	278,5	278,3	m.f	13
2110	293,4	293,2	f	5
319	293,4	293,9		2
427	310,3	310,3	f	6
444	344,7	344,2	tf large	1
533	344,7	344,9		1
620	380,7	379,7	f large	4
621	382,4	282,2		4
527	396,0	395,7	tttf	1
518	404,2	404,1	tttf	1
3310	417,5	416,6	tttf	2
1013	423,5	424,8	tttf	1
439	436,9	436,4	m	6
509				
632	436,9	437,0		2
4011	449,5	449,2	f	1
633	449,5	449,3		4
634	467,7	466,5	m	5
626	467,7	468,2		4
710	474,7	474,6	m	4
550				6
4310	483,4	483,0	tf	3
627	500,9	500,1	f	3
3013		500,7		1
3213	538,4	538,7	f	4
716	563,1	563,1	m	5
556				6

(h,k,l)	$\sin^2\theta.10^3$ (mesuré)	$\sin^2\theta.10^3$	I (évaluée)	I (calculée)
4113	-	576,7	n.o	4
6010	587,2	587,5	ttf	1
717	595,0	595,0	tf	2
4213	605,3	605,1	ttf	1
812	626,9	626,9	tf	2
718	631,9	631,5	ttf	1
558				
743	639,5	639,1	m	6
813				2
744	656,2	656,3	f	1
814				4
6310	673,1	672,2	tf	3
840	761,7	759,4	f large	2
841		761,9		3
6312	781,0	781,0	ttf	1
843		781,5		
7310	796,4	796,3	ttf	2
7211	800,6	800,4	ttf	1
3117	805,1	805,1	ttf	3
749	816,4	816,1	f	3
819				1
922		816,7		1
762				1
7112	828,7	828,5	m	1
5512				1
923		829,0		7
763				6
924	846,7	846,2	tf	2
764				2
846	848,0	847,9	ttf	3
930	854,2	854,3	ttf	4
931	856,6	856,8	ttf	3
4017	862,7	862,0	m	2
8110		862,7		5
7410				1
847	879,9	879,8	m	6
936	942,7	942,8	m	8
1000	947,5	949,3	F très large	10
860				3
861	960,3	951,7		8
5316		951,8		3
5117		956,9		5
849		958,4		1
937	974,7	974,7	m	6

N.B. Le tableau ne reproduit que les raies observées ; les raies calculées non reproduites sont très nombreuses (environ 600) et d'intensité I/Io < 2.

Les résultats relatifs à l'ytterbium sont reproduits afin de permettre la comparaison avec les résultats de Haschke et Eick [5] sur la phase $YbC_{1,25+y}$ $(0 < y < 0,16)$. En comparant la maille monoclinique proposée par Haschke et Eick et celle quadratique que nous proposons, nous trouvons un rapport de volumes de 1 à 3. Nous n'avons pas réussi à identifier la maille monoclinique comme étant une sous-maille quadratique, malgré la correspondance des vecteurs de base dans le réseau réciproque, où $b_m^* = 2\,c_q^*$ et $a_m^* = (\sqrt{5}/2)\,a_q^*$. Le vecteur c_m^* ne trouve pas d'équivalent dans notre réseau réciproque. En conséquence, nous observons un

certain nombre de raies qui satisfont également à l'indexation monoclinique; par contre, plusieurs raies observées et indexées par Haschke et Eick n'apparaissent pas sur nos clichés aux rayons X. D'autres raies s'indexant aisément par la maille quadratique n'ont pas été observées par Haschke et Eick. Hormis quatre réflexions appartenant au réseau de l'hypocarbure YbC_x ($a=4{,}90$ Å) respectivement LuC_x ($a=4{,}86$ Å) toutes les raies ont été indexées par la maille quadratique. Les différences entre le présent travail et celui concernant la phase $YbC_{1,25+y}$ peuvent éventuellement s'expliquer par le fait que Haschke et Eick ont recuit leurs échantillons entre 800 et 1 100°C alors que nous avons brusquement refroidi notre échantillon à partir de l'état liquide.

Conclusion. — Nous avons préparé les carbures de transition $Yb_{15}C_{19}$ et $Lu_{15}C_{19}$ à haute température. L'examen radiocristallographique révèle l'isotypie de ces carbures avec $Sc_{15}C_{19}$. La structure de ces phases se déduit de celle des LnC_2 en formant une superstructure de multiplicité 15. Le paramètre a de $Ln_{15}C_{19}$ est approximativement égal à $\sqrt{5}\,.\,a_{LnC_2}$ et le paramètre c est environ trois fois plus grand, ce qui se traduit par le fait que, sur le cliché Debye-Scherrer, les réflexions correspondant à $h^2+k^2=5\,n$ sont les plus intenses. Les sites octaédriques sont alternativement remplis par une paire d'atomes de carbone et par un atome de carbone seul. Ainsi, cette structure se présente comme une transition entre les hypocarbures dont les sites octaédriques ne contiennent qu'un atome de carbone et les dicarbures où ces sites sont occupés par des paires d'atomes de carbone. C'est pourquoi nous proposons d'appeler ces carbures « carbures de transition ». Il est intéressant de remarquer que Y et Sc forment ces carbures pseudo-cubiques avec $c/a=2{,}0$. Par contre, ce rapport est plus faible pour Er, Yb et Lu. La participation d'électrons plus profonds aux liaisons fournit une explication probable à cette observation.

(*) Remise le 14 avril 1980, acceptée le 12 mai 1980.

[1] M. C. Krupka et N. H. Krikorian, *8th Rare Earth Conf. Proc. Reno*, Nevada, 1970, p. 582.
[2] M. C. Krupka, *J. Less-Common Metals*, 20, 1970, p. 135.
[3] M. C. Krupka, A. L. Giorgi, N. H. Krikorian et E. G. Szklarz, *J. Less-Common Metals*, 19, 1969 p. 113.
[4] F. H. Spedding, K. A. Gschneidner et A. H. Daane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4499.
[5] J. M. Haschke et H. A. Eick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1526.
[6] E. K. Storms, *High Temp. Science*, 3, 1971, p. 99.
[7] H. Jedlicka, H. Nowotny et F. Benesovky, *Monatsh. Chem.*, 102, 1971, p. 389.
[8] J. Bauer et H. Nowotny, *Monatsh. Chem.*, 102, 1971, p. 1129.
[9] J. Bauer, *J. Less-Common Metals*, 37, 1974, p. 161.
[10] M. J. Buerger, *X-Ray Crystallography*, John Wiley and Sons, N.Y., 1966, p. 402.

Laboratoire de Métallurgie et physico-chimie des Matériaux,
I.N.S.A., 20, avenue des buttes de Coësmes, 35043 *Rennes Cedex*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Cristallochimie du pentaborate de thallium (I) tétrahydraté :* $TlB_5O_8, 4H_2O$. Note (*) de **Denagnon Amoussou, Roland Wandji** et **Marcel Touboul**, transmise par Paul Hagenmuller.

$TlB_5O_8, 4H_2O$ cristallise dans le système monoclinique : $a=11{,}30\pm0{,}01$ Å; $b=7{,}15\pm0{,}01$ Å; $c=7{,}00\pm0{,}01$ Å; $\beta=94{,}2\pm0{,}1$°; $Z=2$, groupes d'espace possibles : $P2_1$ et $P2_1/m$. Ce composé n'est pas isotype des borates MB_5O_8, $4H_2O$ ($M=K$, NH_4) dont les structures connues sont basées sur la présence des polyanions $[B_5O_6(OH)_4]^-$.

$TlB_5O_8, 4H_2O$ crystallizes in the monoclinic system with $a=11.30\pm0.01$ Å; $b=7.15\pm0.01$ Å; $c=7.00\pm0.01$ Å; $\beta=94.2\pm0.1$°; $Z=2$. The possible space groups are $P2_1$ or $P2_1/m$. This compound is not isotypic with the MB_5O_8, 4 H_2O borates ($M=K$, NH_4) whose known structures consist of polyanions $[B_5O_6(OH)_4]^-$.

L'étude des systèmes binaire Tl_2O-B_2O_3 et ternaire Tl_2O-B_2O_3-H_2O [1] a mis en évidence un certain nombre de borates de thallium (I), anhydres ou hydratés. Leurs formulations sont, pour la plupart, analogues à celles de borates alcalins dont le motif anionique est souvent bien connu [2]. Toutefois nous avons pu montrer dans une précédente étude [3] que, lorsque le rapport $B/Tl \leqq 2$, les borates de thallium (I) anhydres et hydratés ont des structures différentes de celles des borates alcalins. D'autre part, lorsque le rapport $B/Tl > 2$, l'isotypie a été démontrée seulement pour les composés anhydres [4]. Il nous a paru intéressant de poursuivre nos investigations en déterminant la cristallochimie des composés hydratés. Cette Note concerne le pentaborate de thallium (I) tétrahydraté $TlB_5O_8, 4H_2O$.

Les techniques de synthèse de TlB_5O_8, 4 H_2O ainsi que l'analyse chimique ont déjà été décrites ([1], [5]). L'étude thermogravimétrique confirme les résultats précédents : le composé hydraté possède quatre molécules d'eau; aucun hydrate inférieur ne se manifeste lors de la déshydratation qui conduit directement au produit anhydre.

Des monocristaux incolores, souvent mâclés, ont été obtenus par évaporation d'une solution diluée; l'interprétation des diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de Buerger, a permis de déterminer les paramètres de la maille; ceux-ci ont été ensuite affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre. TlB_5O_8, 4 H_2O est monoclinique; les conditions de présence des taches sur les clichés sont : sur *hkl* aucune condition; sur $0k0$, $k=2n$; ce qui conduit aux groupes spatiaux possibles $P2_1$ et $P2_1/m$. Les paramètres affinés sont les suivants :

$a=11{,}30\pm0{,}01$ Å; $b=7{,}15\pm0{,}01$ Å; $c=7{,}00\pm0{,}01$ Å; $V=564$ Å^3; $\beta=94{,}2\pm0{,}1$°.

La densité mesurée (2,63) est en accord avec celle calculée (2,69) pour $Z=2$.

Une bonne indexation du diagramme de poudre précédemment publié [12] est obtenue avec ces paramètres. Il faut signaler que Scharizer [6] a proposé les constantes cristallographiques suivantes :

$a:b:c=1{,}5827:1:1{,}9546$, $\beta=94°25'$, pour un composé qu'il formulait $H_{10}Tl_2B_{12}O_{24}$ (6 B_2O_3, Tl_2O, 5 H_2O) suivant les résultats de Buchtala [7]. En partant de $b=7{,}15$ Å, on obtient les paramètres $a=11{,}31$ Å et $c=13{,}97$ Å respectivement identique et double de ceux trouvés. Cependant, après vérifications sur clichés de cristal tournant, Weissenberg et précession, la valeur du paramètre c est bien 7,00 Å. Il semble pourtant que le cristal étudié par Scharizer soit de composition TlB_5O_8, 4 H_2O.

C'est Zachariasen [8] qui, en 1936, a établi la forme du polyanion $[B_5O_6(OH)_4]^-$ en déterminant la structure de $KB_5O_8, 4H_2O$; ces résultats ont été affinés et étendus à

$NH_4B_5O_8$, $4H_2O$ par Zachariasen et Plettinger [9]. Ces phases sont orthorhombiques, groupe d'espace Aba2; Merlino et Sartori [10] ont trouvé les mêmes résultats sur un minéral naturel, la santite, de formule chimique KB_5O_8, $4H_2O$.

Afin de trouver une ressemblance structurale entre ces pentaborates, une transformation du réseau orthorhombique A en réseau monoclinique P, suggérée par l'examen sur diffractomètre automatique d'un monocristal de KB_5O_8, $4H_2O$, est proposée sur la base de la relation vectorielle suivante (pour KB_5O_8, $4H_2O$) :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}_m \\ \mathbf{b}_m \\ \mathbf{c}_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1/2 & 1/2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \mathbf{a}_0 \\ \mathbf{b}_0 \\ \mathbf{c}_0 \end{bmatrix}.$$

Partant de $a_0=11{,}145$ Å; $b_0=11{,}156$ Å; $c_0=9{,}033$ Å les paramètres deviennent : $a_m=7{,}150$ Å; $b_m=11{,}145$ Å; $c_m=7{,}205$ Å; $\beta=102°$.

Les paramètres diffèrent essentiellement par la nature de l'axe binaire des réseaux monocliniques considérés. TlB_5O_8, $4H_2O$ n'est donc pas isotype de KB_5O_8, $4H_2O$ et $NH_4B_5O_8$, $4H_2O$ même si vraisemblablement le même anion $[B_5O_6(OH)_4]^-$ intervient dans la structure de ces composés.

Cette hypothèse est justifiée par l'existence d'une seconde variété cristalline de $NH_4B_5O_8$, $4H_2O$ dont la structure a été établie par Merlino [11] : $a=11{,}65$ Å; $b=8{,}66$ Å; $c=11{,}40$ Å; $\beta=93°10'$ (groupe d'espace C2/c). L'anion $[B_5O_6(OH)_4]^-$ mis en évidence dans ce composé possède une orientation différente de celle existant dans les autres pentaborates.

Une étude structurale est donc nécessaire pour permettre de trouver les caractéristiques propres à TlB_5O_8, $4H_2O$, probablement plus liées à la taille du cation qu'à l'influence stéréochimique des paires libres des Tl^+.

(*) Remise le 2 juin 1980.

[1] M. Touboul, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 347.
[2] C. L. Christ et R. Clark, *Phys. Chem. Minerals*, 2, 1977, p. 59.
[3] D. Amoussou, *Thèse Doctorat* 3e *Cycle*, Paris, 1976.
[4] M. Touboul et D. Amoussou, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 145.
[5] M. Touboul et D. Amoussou, *J. Less Common Metals*, 56, (1), 1977, p. 39.
[6] R. Scharizer, *Z. Kristallogr.*, 54, 1915, p. 232.
[7] H. Buchtala, *J. Prakt. Chemie*, 88, 1913, p. 771.
[8] W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.*, 98, 1937, p. 266.
[9] W. H. Zachariasen et H. A. Plettinger, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 376.
[10] S. Merlino et F. Sartori, *Contr. Mineral, Petrol.*, 27, 1970, p. 159.
[11] S. Merlino, *Atti Accad. Lincei*, 47, 1969, p. 86.
[12] M. Touboul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1335.

D. A. et R. W. : *Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
B.P. n° 812, *Yaounde* (*R.U.C.*).

M. T. : *Laboratoire de Chimie structurale des Matériaux,*
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu*, Bât. F, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation et dosage des acides biliaires dans le sérum par chromatographie en phase liquide.* Note (*) de **Arlette Guffroy, Danielle Baylocq, Fernand Pellerin** et **Jean-Pierre Ferrier,** présentée par René Truhaut.

La séparation et le dosage des acides biliaires sont effectués par chromatographie en phase liquide à polarité de phases inversée. La détection est réalisée par spectrophotométrie dans l'ultraviolet à 205 nm; elle permet de déterminer des concentrations de l'ordre de 50 ng et de ce fait rend compte des variations observées dans divers types d'affections hépato-biliaires.

Bile acids are separated and determined by high speed liquid chromatography with a reversed phase chromatographic system. Detection is followed by spectrophotometry at 205 nm. The limit of sensitivity is about 50 ng and this method accounts for many variations observed in different hepatobiliary diseases.

La détection et le dosage des acides biliaires libres et conjugués a été améliorée par l'emploi de la chromatographie liquide à haute performance [1]. Un premier travail ([2], [3]) a mis en évidence les avantages de ce procédé pour leur dosage dans la bile, directement, sans hydrolyse et sans transformation préalable des acides en esters méthyliques nécessaires à leur détection par chromatographie en phase gazeuse [4].

De plus, le procédé permet de différencier les acides libres de leurs dérivés glycocholiques ou taurocholiques et ainsi de rendre compte de leurs proportions relatives au cours des affections hépatobiliaires.

La méthode manque néanmoins de sensibilité pour l'appréciation des variations pathologiques de ces constituants dans le sérum. L'amélioration proposée, réside dans une nouvelle application de la chromatographie liquide avec détection spectrophotométrique à 205 nm des acides biliaires libres et conjugués séparés après concentration sous forme de paires d'ions.

MÉTHODES UTILISÉES. — L'échantillon de sérum est déposé sur une microcolonne renfermant un support greffé en C_{18} et est soumis à une purification par passages successifs de mélanges eau-méthanol de concentrations croissantes en méthanol.

Après filtration et évaporation du solvant à 80°C dans un bain de sable, sous courant d'azote, le résidu est repris par 100 µl d'eau distillée.

La séparation peut être réalisée selon deux modalités : la première consiste dans une chromatographie de partage à polarité de phases inversée selon les conditions déjà utilisées ([2], [3]). La phase stationnaire est une phase greffée en C_{18} (« Lichrosorb » 5 µ).

La phase mobile est un mélange de méthanol/phosphate monopotassique 3.10^{-2} M/acide perchlorique : 76/24/0,02 (v/v) sous pression de 140 bars avec un débit de 1,2 ml/mn.

Dans la deuxième modalité, la même phase stationnaire est utilisée, mais la séparation chromatographique est effectuée après formation de paires d'ions ([5], [6]) entre les acides biliaires et le phosphate de tétrabutylammonium, en utilisant comme phase mobile un mélange de méthanol/eau distillée/phosphate de tétrabutylammonium : 75/25/0,8 (v/v).

RÉSULTATS OBTENUS. — L'optimisation du procédé a été effectuée par la méthode « Simplex » en faisant varier les divers paramètres. La séparation est effectuée avec une grande sensibilité, le procédé permet en effet de mettre en évidence 50 ng d'acides biliaires ou dérivés dans les 20 µl injectés et de doser ainsi chacun des constituants présents dans le sérum à la concentration de 0,1 mg/l, après concentration des échantillons.

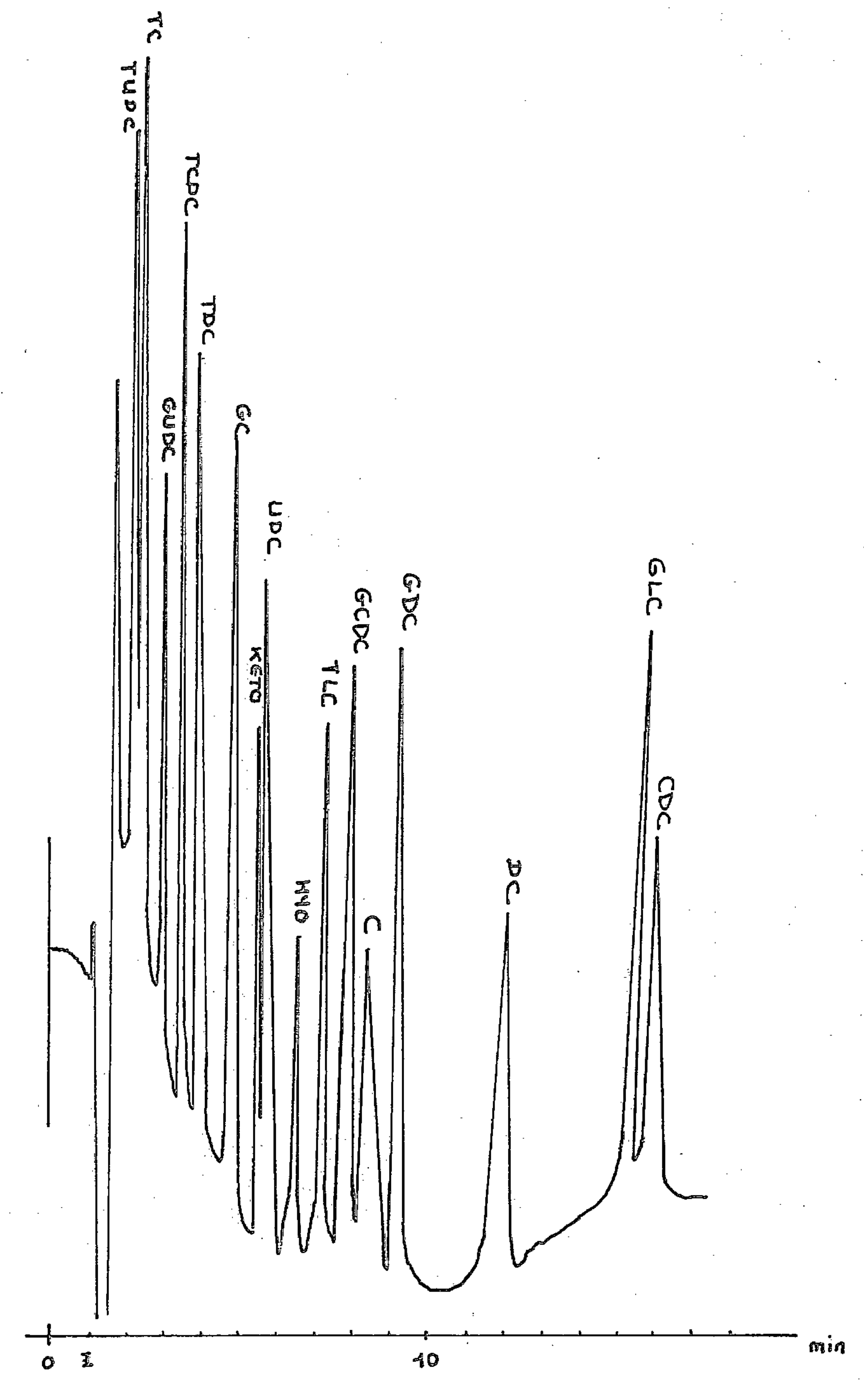


Fig. 1. — Phase mobile : CH_3OH/KH_2PO_4 3.10^{-2} M/$HClO_4$ (76 : 24 : 0.02). TUDC, acide tauroursodésoxycholique; TC, acide taurocholique; GUDC, acide glycoursodésoxycholique; TCDC, acide taurochénodésoxycholique; TDC, acide taurodésoxycholique; GC, acide glycocholique; KETO, acide 3-Hydroxy-12-céto-9-11-Cholénique; UDC, acide ursodésoxycholique; HYO, acide hyodésoxycholique; TLC, acide taurolithocholique; GCDC, acide glycochénodésoxycholique; C, acide cholique; GDC, acide glycodésoxycholique; DC, acide désoxycholique; GLC, acide glycolithocholique; CDC, acide chénodésoxycholique.

L'examen des chromatogrammes appelle quelques remarques. L'ordre de sorties des acides biliaires et de leurs dérivés est différent selon que la chromatographie est effectuée directement ou après formation de paires d'ions.

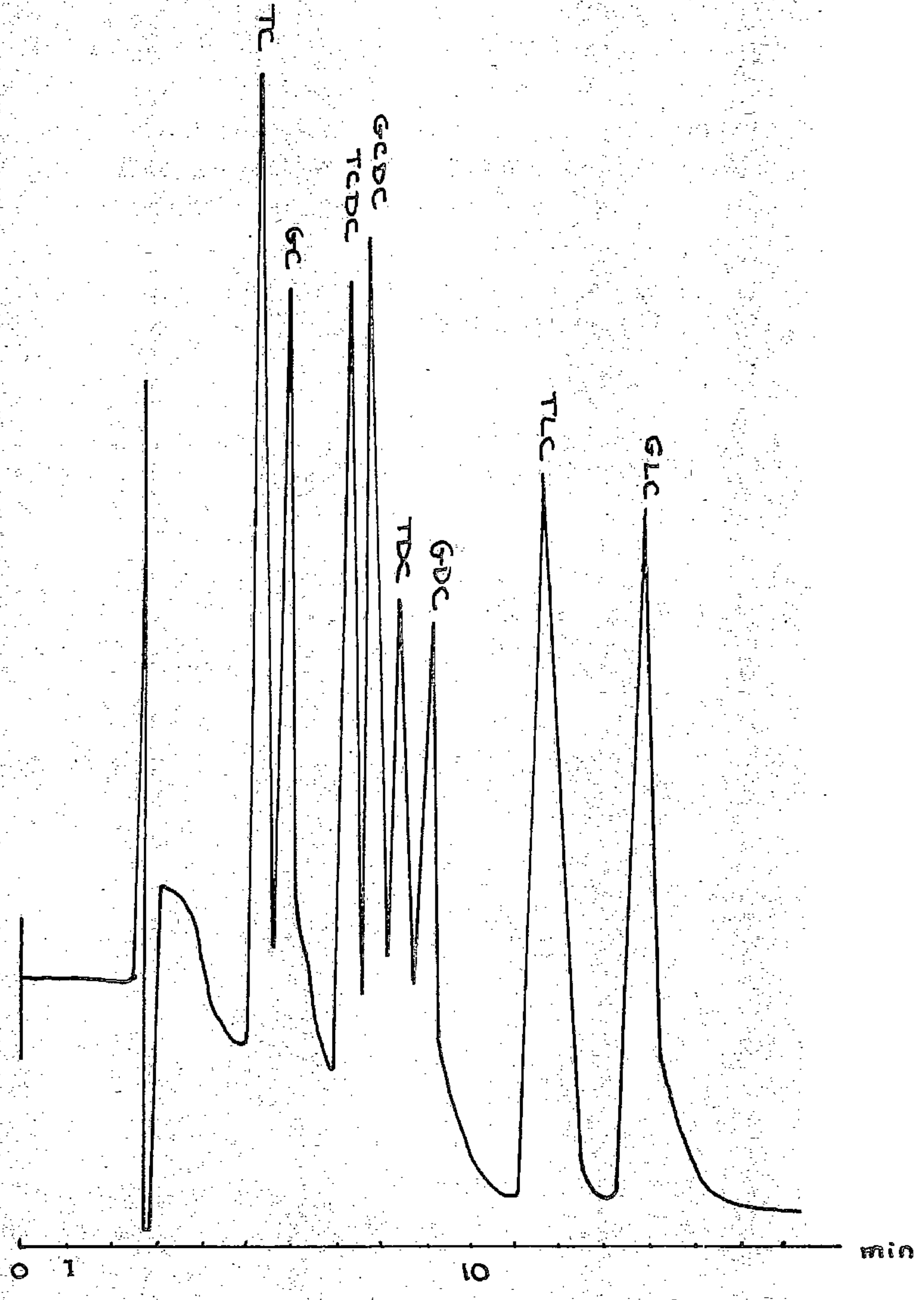


Fig. 2. — Phase mobile : $CH_3OH/H_2O/TBA\ 10^{-3}\ M/H_3PO_4$ (75 : 25) pH = 2,85. TBA, phosphate de tétrabutylammonium.

Par chromatographie directe (*fig.* 1) les acides sont élués selon les valeurs de leur pK_a; les dérivés taurocholiques acides forts (pK_a 1,9 à 2) ont un temps de rétention court et précèdent les glyco-conjugués qui sont des acides plus faibles ($pK_a = 3{,}8$ à 4,7). Enfin, les acides libres sont élués les derniers ($pK_a = 5$ à 6,5).

Après formation de paires d'ions (*fig.* 2) entre les acides biliaires et le phosphate de tétrabutylammonium, on constate que les temps de rétention sont différents; dans ces conditions, les fonctions carboxyliques (acides libres, glyco-conjugués ou sulfoniques) n'interviennent pas. Le temps de rétention dépend du nombre des fonctions hydroxyle de la molécule.

Les acides dihydroxy 3 α, 7 α, 12 α-cholaniques (acide cholique et dérivés glyco et tauroconjugués) sont les plus polaires et précèdent les acides dihydroxy 3 α, 7 α- ou désoxycholique 3 α, 12 α (acide chénodéoxycholique et acide désoxycholique libres ou conjugués) et les acides monohydroxylés 3 α (acide lithocholique).

La méthode a été appliquée à des sérums sanguins prélevés chez les malades atteints de différentes hépatopathies. Elle permet de doser, au cours d'une même opération, les divers types d'acides biliaires et de déceler la présence d'acides inhabituels. L'étude statistique effectuée sur une cinquantaine d'échantillons et portant sur les variations des taux relatifs des acides biliaires, permet de différencier les affections biliaires étudiées (cirrhoses, hépatites virales, cholestases, cancer du pancréas) [3].

Plus généralement, la méthode proposée précise les variations des acides biliaires sériques libres et conjugués, au cours de maladies hépatobiliaires.

(*) Remise le 2 juin 1980.

[1] K. Maruyama, H. Tanimura et Y. Hikasa, *Clin. Chim. Acta*, 100, 1980, p. 47-54.

[2] D. Baylocq, A. Guffroy, F. Pellerin et J. P. Ferrier, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 71-73.

[3] T. Dupont, D. Baylocq, A. Guffroy, G. Champault, M, Beaugrand, Y. Hecht et J. P. Ferrier, *Gastroentérol. Clin. Biol.*, 3, 1979, p. 349-354 et sous presse.

[4] G. Bereziat, D. Pepin et J. Polonowski, *Pathol. Biol.*, 25, n° 8, 1977, p. 559-564.

[5] E. Tomlinson, T. M. Jefferies et C. M. Riley, *J. Chromatogr.*, 159, 1978, p. 315-358.

[6] A. Tilly Melin, M. Ljungcrantz et G. Schill, *J. Chromatogr.*, 185, 1979, p. 225-239.

A. G., D. B. et F. P. : *Centre d'Études Pharmaceutiques de l'Université de Paris-Sud, Laboratoire de Chimie analytique, rue Jean-Baptiste-Clément*, 92290 *Chatenay-Malabry;*

J.-P. F. : *Hôpital Verdier, Service Gastroentérologie*, 93220 *Bondy.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Détermination du nombre de transport ionique du sesquioxyde d'ytterbium (à 1 473 K) en fonction de la pression partielle d'oxygène.* Note (*) de **Jean-Louis Carpentier, André Lebrun, Francis Perdu** et **Pierre Tellier**, présentée par Jacques Bénard.

Les auteurs déterminent les conductances ionique et électronique d'un échantillon polycristallin de Yb_2O_3 au moyen de l'analyse des diagrammes d'impédance électrique. Ils calculent alors en fonction de la P_{O_2} le nombre de transport ionique à 1 473 K et confirment ainsi le caractère mixte de la conduction.

The authors determine the electronic and ionic conductances of a polycrystalline sample of Yb_2O_3 by means of the analysis of electrical impedance diagrams. Then, they calculate the ionic transport number as a function of P_{O_2}, at 1,473 K. Thus, the mixed conduction is confirmed.

Jusqu'à présent, la conduction ionique du sesquioxyde d'ytterbium, semi-conducteur quasi stœchiométrique à conduction mixte, a fait l'objet de peu d'études approfondies.

Subba Rao [1] admet l'existence de cette conduction ionique en constatant que la conductivité mesurée en courant continu est notablement différente de celle mesurée en courant alternatif. Wilbert [2] trouve qu'elle est indépendante de la pression partielle d'oxygène dans le domaine de conduction électronique de type p, mais qu'elle dépend de celle-ci dans le domaine de conduction électronique de type n.

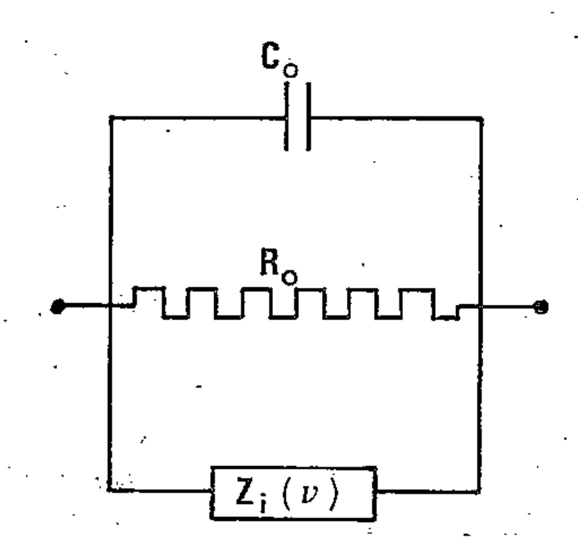


Fig. 1. — Circuit électrique équivalent associé à l'impédance totale Z(ν) de la chaîne Pt-Yb_2O_3-Pt.

Dans une précédente Note [3], nous avons montré que l'analyse de l'impédance complexe $Z(\nu)=Z'(\nu)+jZ''(\nu)$ de la chaîne Pt-Yb_2O_3-Pt permettait sa représentation électrique à partir d'un circuit formé de trois branches en parallèle (*fig.* 1) dans le domaine de fréquences ν compris entre 10 et 10^7 Hz.

La première branche caractérise la capacité de la cellule déterminée par

$$C_0=\lim_{\nu\to\infty}[2\pi\nu Z''(\nu)]^{-1}.$$

La deuxième concerne la conductance électronique G_0 donnée par

$$G_0=R_0^{-1}=[\lim_{\nu\to 0} Z'(\nu)]^{-1}.$$

Enfin, la troisième comprend une impédance complexe $Z_i(\nu)=Z_i'(\nu)+jZ_i''(\nu)$ dont on a représenté sur la figure 2 les variations expérimentales isothermes, à différentes P_{O_2}, en fonction de la fréquence ν du signal électrique sinusoïdal appliqué aux bornes de l'échantillon.

Par analogie avec le modèle proposé par Sluyters [4] dans le cas d'une cellule électrochimique, on peut décrire $Z_i(\nu)$ à partir d'un circuit électrique mettant en jeu un bloquage partiel des porteurs de charges au niveau de l'une (*fig.* 3 *a*) ou des deux jonctions (*fig.* 3 *b*).

La chaîne de mesure étant dans notre cas symétrique, le circuit approprié est celui de la figure 3 *b* dans lequel R_∞ représente une résistance ohmique dans une zone homogène non

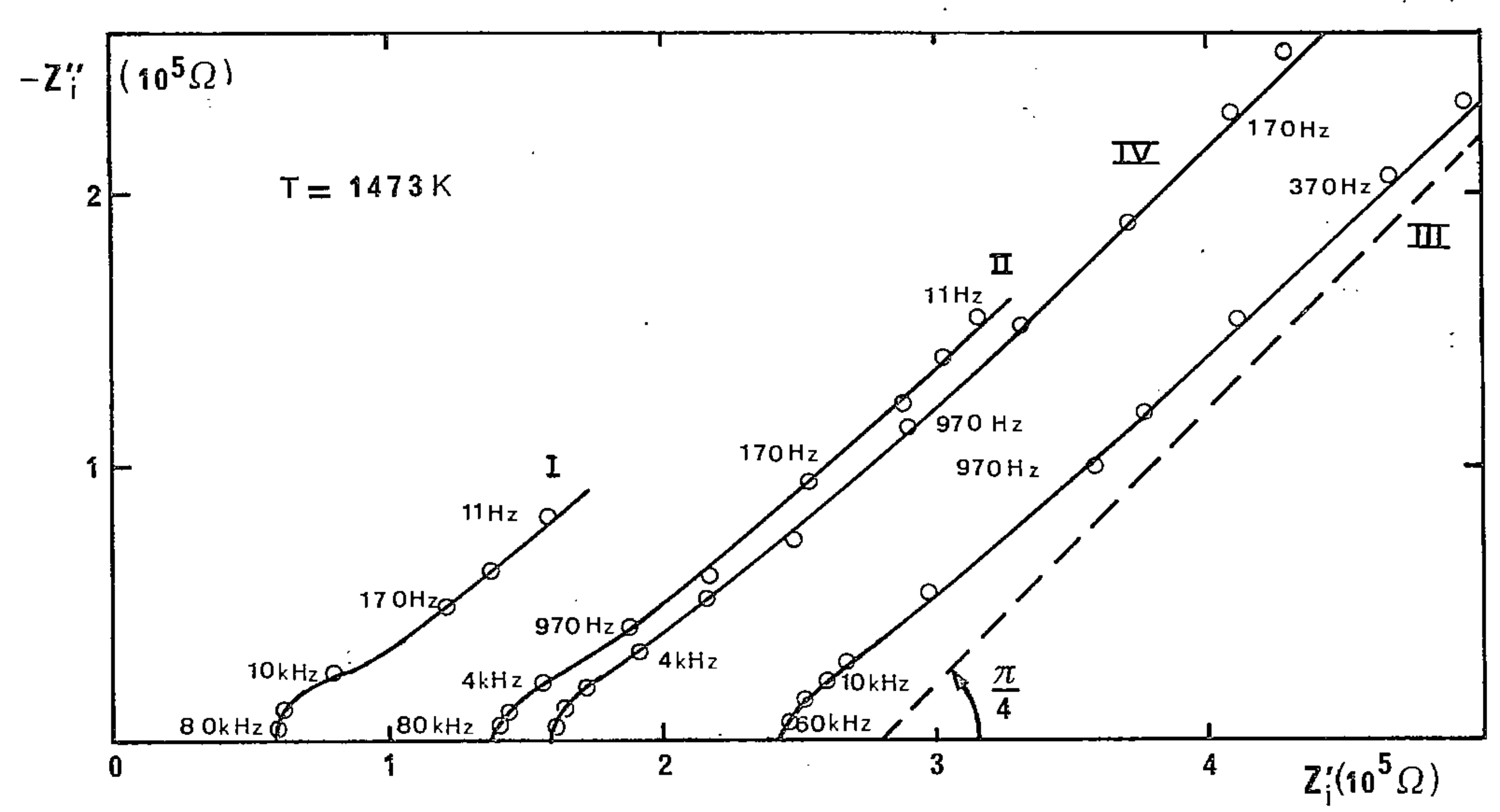


Fig. 2. — Diagrammes d'impédance $Z_i(\nu)$ de Yb_2O_3 à 1 473 K et pour différentes P_{O_2}
P_{O_2} (atm.) = 1 (I), $10^{-2,6}$ (II), $10^{-5,2}$ (III), $10^{-10,1}$ (IV).

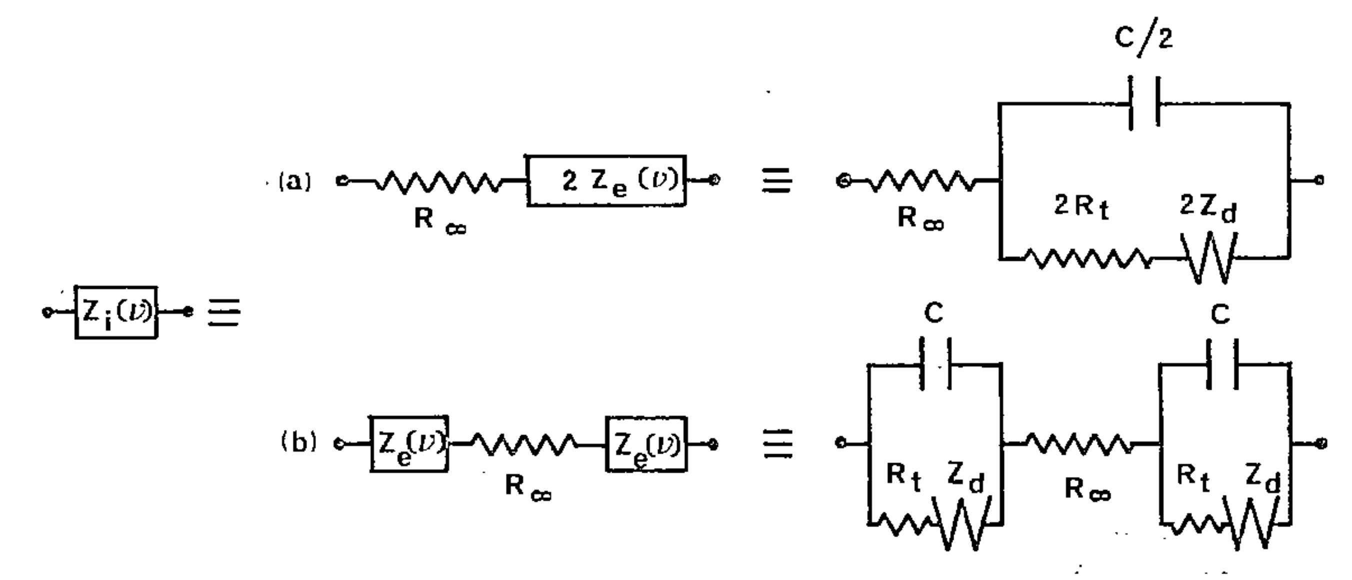


Fig. 3. — Circuit électrique représentatif de l'impédance $Z_i(\nu)$ dans le cas :
(*a*) d'une seule jonction Yb_2O_3-Pt; (*b*) de deux jonctions symétriques Pt-Yb_2O_3-Pt.

perturbée de l'oxyde et $Z_e(\nu)$ les impédances liées à la présence de zones inhomogènes existant au voisinage des jonctions oxyde-platine. Ces impédances $Z_e(\nu)$ tendent vers zéro lorsque la fréquence ν tend vers l'infini. Ce comportement électrique aux interfaces est caractéristique des phénomènes cinétiques intervenant lors d'une conduction de type ionique. Chaque jonction, en effet, oppose au passage du courant la résistance de transfert R_t et introduit un bloquage partiel des ions, au voisinage de chaque interface. Ce bloquage crée, d'une part une charge d'espace et donc la capacité de couche double C, d'autre part un gradient de concentration et donc l'impédance Z_d de diffusion des ions qui se révèle ici être une impédance de type Warburg [5].

La conductance ohmique ionique, à l'intérieur de l'oxyde, s'obtient donc par

$$G_\infty = R_\infty^{-1} = [\lim_{\nu \to \infty} Z_i'(\nu)]^{-1}.$$

Nous avons représenté sur la figure 4 les variations isothermes (à 1 473 K) de $\log G_\infty$ en fonction de $\log P_{O_2}$ dans un domaine de pressions partielles d'oxygène compris entre 1 et

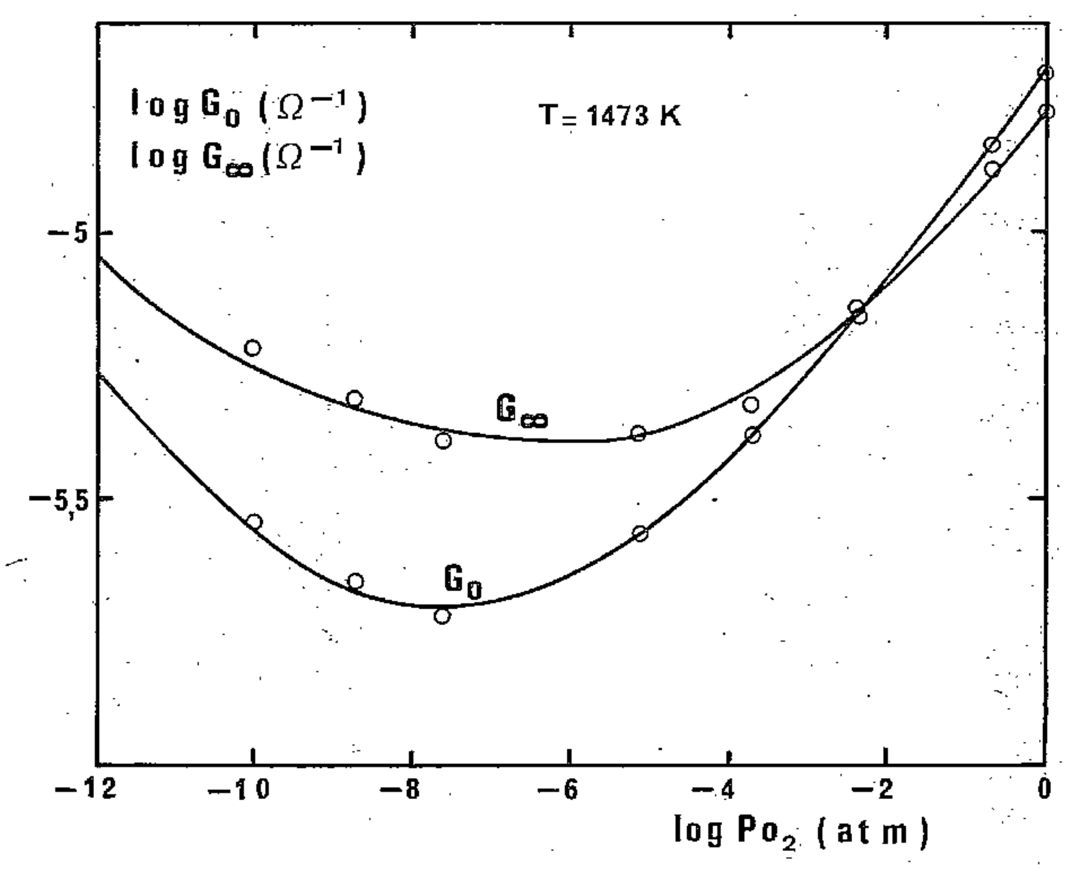


Fig. 4. — Diagrammes isothermes : ($\log G_\infty$, $\log P_{O_2}$) et ($\log G_0$, $\log P_{O_2}$).

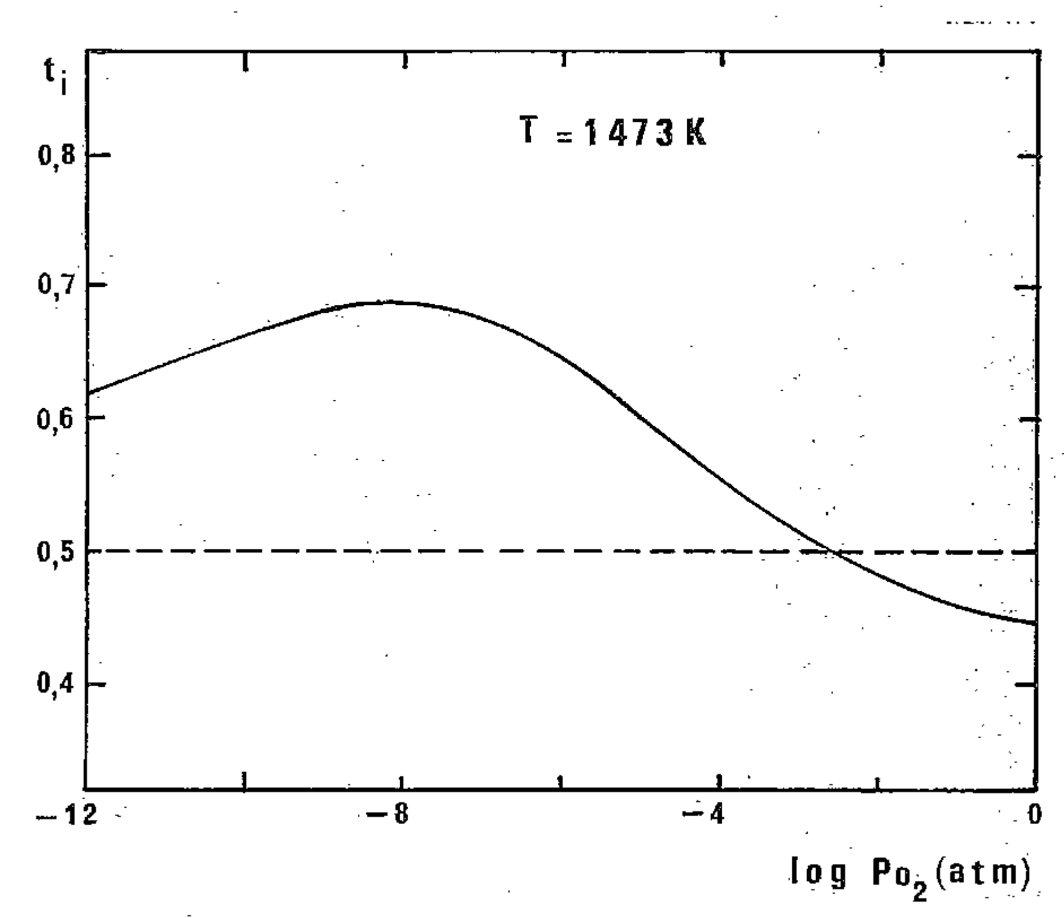


Fig. 5. — Diagramme isotherme : (t_i, $\log P_{O_2}$).

10^{-12} atm. La courbe présente un minimum (pour $P_{O_2} = 10^{-6,1}$ atm.) qui indique un changement de type de conduction ionique analogue à la transition $p \rightarrow n$ constatée pour la conductance électronique G_0 également représentée sur la figure 4.

Les porteurs ioniques majoritaires ont donc une charge effective de signe opposé de part et d'autre de ce minimum. Or, notre interprétation de la conduction électronique [3] s'appuie sur un modèle de défauts ponctuels qui implique la création simultanée dans le réseau cristallin de porteurs électroniques et ioniques. Les défauts ioniques V_{Yb}''' sont associés à la semi-conduction par trous tandis que les défauts ioniques $Yb_i^{\cdot\cdot\cdot}$ sont associés à la semi-

conduction par électrons. La conduction ionique s'explique par la migration des porteurs ioniques V_{Yb}''' et $Yb_i^{\cdot\cdot\cdot}$, favorisée ici par la structure particulière de Yb_2O_3 qui présente des sites réticulaires normalement inoccupés (groupe T_h^7). Cette interprétation nous paraît d'autant plus probable que l'analyse de l'échantillon à la microsonde n'a pas décelé d'impuretés avant et après expériences (limite de détection : 50.10^{-6}).

Il est alors possible de déterminer séparément, pour chaque P_{O_2}, les conductances ohmiques (électronique G_0 et ionique G_∞) de l'échantillon, indépendamment des phénomènes intervenant aux jonctions oxyde-platine et donc de calculer le nombre de transport ionique $t_i = G_\infty/(G_0 + G_\infty)$.

Le diagramme (t_i, $\log P_{O_2}$), représenté sur la figure 5, montre qu'à 1 473 K le sesquioxyde d'ytterbium est bien un oxyde à conduction mixte puisque le nombre de transport ionique est compris entre 0,45 et 0,69 dans le domaine de P_{O_2} étudié. Pour $10^{-2,6} < P_{O_2}$ (atm.) < 1, la conduction électronique est prédominante ($t_i < 0,5$) tandis que, pour $10^{-12} < P_{O_2}$ (atm.) $< 10^{-2,6}$, la conduction ionique l'emporte ($t_i > 0,5$).

(*) Remise le 10 mars 1980, acceptée après révision le 2 juin 1980.

[1] G. V. Subba Rao, S. Ramdas, P. N. Mehrotra et C. N. R. Rao, *J. Sol. State Chem.*, 2, 1970, p. 377.
[2] Y. Wilbert, N. Dherbomez et H. Breuil, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 465.
[3] J. L. Carpentier, A. Lebrun, F. Perdu et P. Tellier, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 93.
[4] J. H. Sluyters, *Recueil*, 79, 1960, p. 1092.
[5] E. Warburg, *Ann. Physik*, 67, 1899, p. 493 et 6, 1901, p. 125.

Laboratoire des Matériaux Semi-Conducteurs,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu*, 80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Corrosion du cuivre par* SO_2. Note (*) de **Chedly Toumi** et **Bernard Gillot**, présentée par Jacques Bénard.

L'étude cinétique et morphologique de la corrosion du cuivre par SO_2 dans le domaine de température 500-900°C montre l'existence d'un sulfure Cu_2S et d'un oxyde Cu_2O, alors que le diagramme d'équilibre des phases ne prévoit que la formation de l'oxyde. Cependant le sulfure est présent à l'état métastable pour des raisons cinétiques.

Thermodynamic study predicts only oxide formation, however copper sulfidation at SO_2 *atmospheres occurs at high temperatures. The sulfide* Cu_2S *and oxide* Cu_2O *are mixed in a duplex compact scale.*

La corrosion du cuivre par le dioxyde de soufre fait suite aux travaux déjà effectués dans ce laboratoire sur la corrosion du Ni et du Co ([1], [2]). Alors que ces deux métaux, comme le fer d'ailleurs [3], ont fait l'objet de très nombreuses recherches aussi bien dans des atmosphères de SO_2 pur que dans les mélanges SO_2+O_2, la corrosion du cuivre par SO_2 pur et sec ne semble pas avoir suscité autant d'intérêt. Les seuls travaux déjà anciens effectués par Ipat'ev [4] dans le domaine de température 700-900°C sont contestés par Birks et Tattan [5] qui prétendent que thermodynamiquement le cuivre ne réagit pas avec SO_2 pur dans ce domaine de température et que les vitesses très ralenties observées par Ipat'ev seraient plus probablement dues à des traces d'oxygène. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'examiner l'aspect thermodynamique d'une telle réaction puis les aspects cinétique et morphologique. L'attaque de SO_2 sur un métal pur à température élevée produit simultanément un oxyde et un sulfure. De ce fait on considère les réactions suivantes :

(1) $Cu+1/2\,O_2 \rightleftarrows CuO, \quad \Delta G_1^0=-149\,644+82{,}64\,TJ,$

(2) $2Cu+1/2\,O_2 \rightleftarrows Cu_2O, \quad \Delta G_2^0=-160\,846+59{,}23\,TJ,$

(3) $Cu+1/2\,S_2 \rightleftarrows CuS, \quad \Delta G_3^0=-112\,233+72{,}48\,TJ,$

(4) $2Cu+1/2\,S_2 \rightleftarrows (Cu_2S)_\gamma, \quad \Delta G_4^0=-142\,956+56{,}43\,TJ,$

(5) $SO_2 \rightleftarrows 1/2\,S_2+O_2, \quad \Delta G_5^0=+362\,281-73{,}28\,TJ,$

l'apparition d'autres sulfures n'étant pas envisagée afin de simplifier le problème.

Une combinaison des équations précédentes permet d'obtenir :

(6) $2CuO \rightleftarrows Cu_2O+1/2\,O_2, \quad \Delta G_6^0=+138\,442-106{,}05\,TJ,$

(7) $2CuS \rightleftarrows (Cu_2S)_\gamma+1/2\,S_2, \quad \Delta G_7^0=+81\,510-88{,}53\,TJ,$

(8) $(Cu_2S)_\gamma+1/2\,O_2 \rightleftarrows Cu_2O+1/2\,S_2, \quad \Delta G_8^0=-17\,890+2{,}80\,TJ,$

(9) $CuS+1/2\,O_2 \rightleftarrows CuO+1/2\,S_2, \quad \Delta G_9^0=-37\,411+10{,}16\,TJ,$

(10) $2CuO+1/2\,S_2 \rightleftarrows (Cu_2S)_\gamma+O_2, \quad \Delta G_{10}^0=+156\,332-108{,}85\,TJ,$

(11) $6Cu+SO_2 \rightleftarrows 2Cu_2O+(Cu_2S)_\gamma, \quad \Delta G_{11}^0=-102\,368+101{,}62\,TJ,$

(12) $2Cu+(Cu_2S)_\gamma+SO_2 \rightleftarrows 2Cu_2O+S_2, \quad \Delta G_{12}^0=+183\,544-11{,}24\,TJ.$

Les enthalpies libres standard n'étant pas disponibles à toutes les températures, ont été calculées à partir des grandeurs thermodynamiques données dans la bibliographie [6] et l'état standard du soufre est celui de la forme moléculaire S_2.

Le diagramme d'équilibre Cu-S-O à la température de 1 023 K (*fig.* 1) est obtenu à partir des équations ci-dessus. La droite d'équilibre (5) est tracée pour trois valeurs de la pression de SO_2 (P_{SO_2} = 0,1, 1 et 10 atm). La droite ε relative à $P_{S_2}/P_{O_2} = 1/2$ rencontre les droites (5) en des points tels que A, A′ et A″, situés dans le domaine d'existence de la phase stable Cu_2O.

Les oxydations du cuivre de pureté 99,999 % par le dioxyde de soufre ont été effectuées en thermobalance dans le domaine de température 500-900°C à des pressions de SO_2 supérieures à 0,05 atm. Les courbes cinétiques de prise de poids en fonction du temps ($\Delta m/S = f(t)$) sont représentées sur la figure 2. La réaction est accélérée aux environs de 775°C, puis elle se bloque au-delà de 900°C.

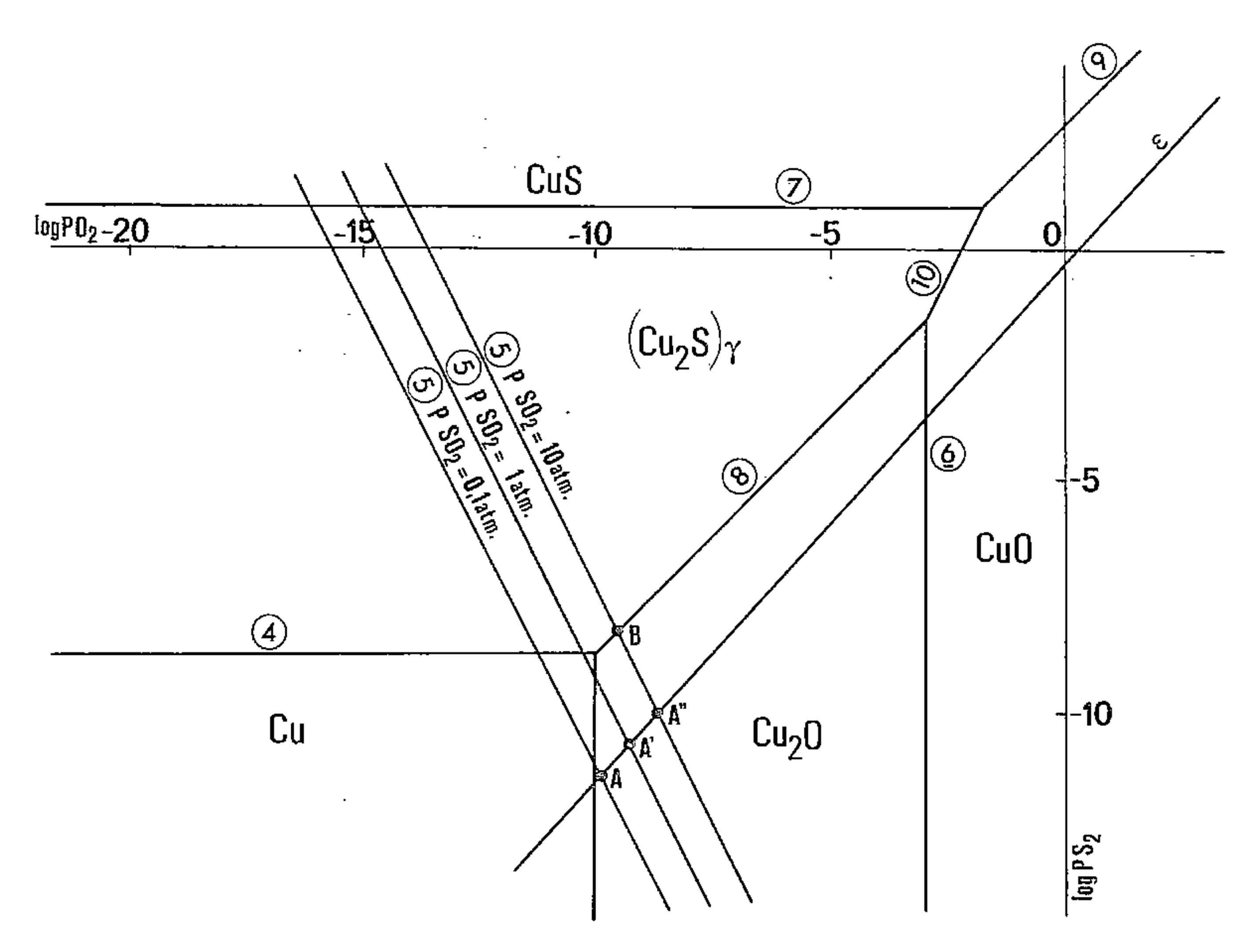


Fig. 1. — Diagramme de phase du système Cu-S-O à 1 023 K.

Un examen morphologique par microscopie optique et électronique à balayage révèle une couche compacte adhérente à la surface du métal. L'examen à la microsonde fait apparaître une densité de soufre qui n'est pas celle d'un sulfure pur. On identifie par la diffraction de rayons X, une couche constituée d'un sulfure $Cu_{2-x}S$ non stœchiométrique, mais qui se rapproche le plus souvent de la forme Cu_2S, et d'un oxyde qui semble être Cu_2O. Cependant l'identification de cet oxyde est difficile étant donné qu'il possède des raies très voisines de celles du sulfure Cu_2S. Un comptage pas à pas dans le domaine angulaire où l'oxyde et le sulfure coexistent a permis de mettre en évidence des raies dédoublées, preuve de l'existence de l'oxyde. Une autre preuve est apportée par l'étude de spectrométrie d'absorption infrarouge, le spectre du produit de la réaction présente la bande d'absorption à 625 cm^{-1} qui est caractéristique de Cu_2O ([7], [8]).

Jusqu'à présent pour expliquer la réaction de SO_2 sur les métaux purs et alliages à haute température, deux approches sont avancées : celle qui considère que SO_2 réagit par ses éléments ([9], [10]), d'où une oxydation et une sulfuration simultanée qui se caractérisent par une double couche où l'oxyde et le sulfure sont dans certaines conditions intimement mélangés et celle qui suppose que le dioxyde de soufre réagit d'une manière directe sous forme moléculaire ([1], [3], [11]).

Le diagramme de la figure 1 montre qu'une dissociation de SO_2 en ses éléments, lesquels réagissent avec le métal, paraît incapable d'expliquer le comportement de la réaction ; en effet, d'une part les points figuratifs tels A, A′ et A″ se trouvent toujours dans le domaine de l'oxyde Cu_2O et d'autre part, la droite d'équilibre (8) coupe la droite (5) (P_{SO_2}) = 10 atm.) en un point tel que B ($P_{S_2} = 6{,}31 \cdot 10^{-9}$ atm.) ce qui nécessite un renforcement important de la pression en soufre par rapport au point tel que A″ ($P_{S_2} = 1{,}26 \cdot 10^{-10}$ atm). On peut

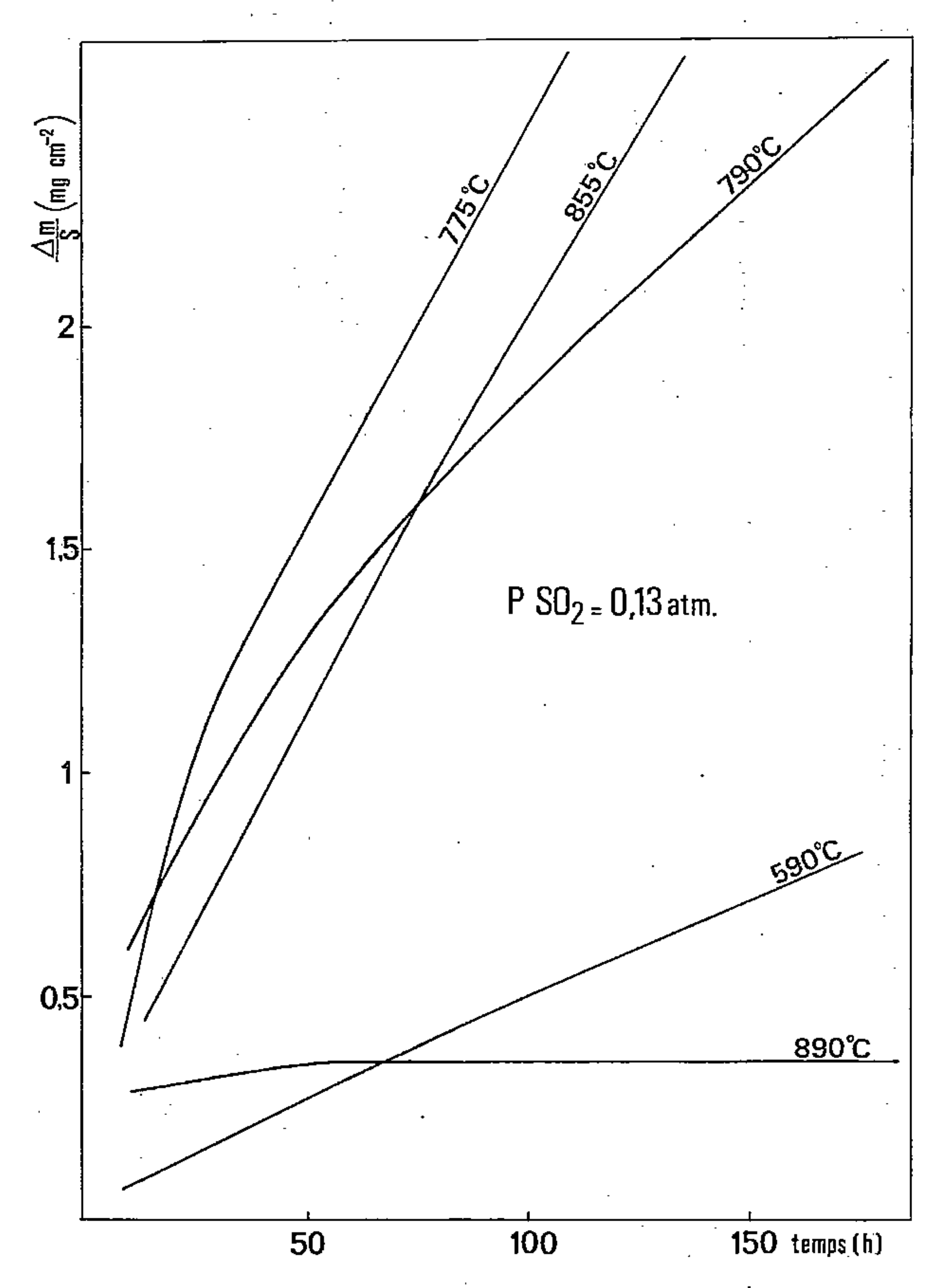


Fig. 2. — Courbe d'avancement en fonction du temps pour le domaine de température 590-890°C.

également envisager, comme l'ont déjà fait Barret [1] et Gesmundo ([3], [11]), une attaque directe de SO_2. A partir de la réaction

(11) $6Cu + SO_2 \rightleftarrows 2Cu_2O + Cu_2S, \quad \Delta G^0_{11} = -102\,368 + 101{,}62\,TJ,$

l'activité minimale du cuivre à l'interface gaz-couche pour la formation simultanée du sulfure et de l'oxyde sous la pression de 0,1 atm. de SO_2 est $a_{min} = 1{,}95 \cdot 10^{-5}$. Cependant la formation de sulfure est concurrencée par sa transformation en oxyde puisqu'il n'est pas en équilibre avec la phase gazeuse. L'existence du sulfure est due alors à ce que la vitesse de sa formation est plus grande que celle de sa disparition. Les recherches sont actuellement poursuivies dans le but d'opter à une approche d'explication de cette réaction. La quantité importante de sulfure remarquée dans la couche paraît compatible avec les hypothèses thermodynamiques relatives à l'action directe de SO_2.

(*) Remise le 12 mai 1980, acceptée le 2 juin 1980.

[1] P. BARRET et B. DUPOISSON, *Rev. int. Htes Temp. et réfract.*, 14, 1977, p. 145.
[2] B. GILLOT, D. GARNIER et P. BARRET, *Ann. Chim. Fr.*, 4, 1979, p. 277.
[3] F. GESMUNDO, C. de ASMUNDIS, S. MERLO et C. BOTTINO, *Werkstoffe und Korrosion*, 30, 1979, p. 179.
[4] V. V. IPAT'EV, D. V. HELTUKHEIM et L. I. KIMMINOVA, *Bvull Nauchnotchk. Inf. po. Resultatem, nauchno-issled*, Robot, Leningrad, Lesotskh akad., 47, 1957, p. 22.
[5] N. BIRKS et N. TALLAN, *Corrosion Sc.*, 10, 1970, p. 857.
[6] O. BUBASCHEWSKI et E. Ll. EVANS, *Metallurgical Thermochem.*, 1958, p. 1.
[7] N. T. McDEVITT et W. L. BAUN, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 799.
[8] P. CARLOS RODRIGUEZ, *Bol. Soc. Quim. Peru*, 35, 1969, p. 38.
[9] C. B. ALCOCK, M. G. HOCKING et S. ZADOR, *Corrosion Sc.*, 9, 1969, p. 111.
[10] P. SINGH et N. BIRKS, *Oxidation of Metals*, 12, 1978, p. 23.
[11] F. GESMUNDO, *Oxidation of Metals*, 13, 1979, p. 3.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S.
Faculté des Sciences Mirande, B. P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Modifications des variations isothermes de la conductivité électrique du sulfure de manganèse en fonction d'additions de chrome, titane ou vanadium. Mise au point d'une sonde de mesure des pressions de soufre constituée de sulfure de manganèse dopé à 1 % de vanadium.* Note (*) de **Jean Rasneur** et **Daniel Carton**, présentée par Jacques Bénard.

La conductivité électrique isotherme de $Mn_{1-x}S$ suit la loi $\sigma=\sigma_0 P_{S_2}^{1/m}$ entre 600 et 1 000°C avec $m=4,8$. Les variations de m sont étudiées en fonction de faibles additions de chrome, titane ou vanadium.
L'addition de 1 % de vanadium améliore les caractéristiques technologiques du sulfure de manganèse qui peut être utilisé comme sonde de mesure commode et fiable des pressions de soufre à haute température.

The isothermal electrical conductivity of $Mn_{1-x}S$ follows the law $\sigma=\sigma_0 P_{S_2}^{1/m}$ between 600 and 1,000°C with $m=4,8$. The variations of m are studied as functions of small additions of chromium, titanium or vanadium. The addition of 1 % of vanadium improves the technological characteristics of maganese sulfide which can be used as probe for measuring easily the sulfur partial pressures at high temperature.

Dans une étude précédente [1], nous avons montré que le sulfure de manganèse, composé non stœchiométrique lacunaire en métal de formule $Mn_{1-x}S$ ($0<x<0,001$), est un semi-conducteur électronique de type p dont la conductivité électrique isotherme suit la loi

$$\sigma=\sigma_0 P_{S_2}^{1/m}. \quad (1)$$

Son coefficient de pouvoir thermoélectrique vérifie la relation de Hogarth [2] :

$$Q=-2,3\frac{k}{e}\frac{1}{m}\log_{10} P_{S_2}+\text{Cte} \quad (2)$$

(k = constante de Boltzmann et e = charge électronique). Le coefficient m est identique dans ces deux relations et vaut $+4,8$.

Les propriétés électriques de $Mn_{1-x}S$ sont dues à la présence de lacunes en manganèse 1 et 2 fois ionisées selon les équilibres

$$1/2\,S_{2\,(\text{gaz})} \rightleftarrows S_{(\text{réticulaire})}+V_{Mn}$$
$$V_{Mn} \rightleftarrows V'_{Mn}+\dot{h} \quad (\dot{h} \text{ trou électronique positif})$$
$$V'_{Mn} \rightleftarrows V''_{Mn}+\dot{h}$$

avec V_{Mn}, V'_{Mn}, V''_{Mn} lacunes en manganèse ayant libéré 0, 1 ou 2 trous électroniques selon la théorie de Kröger et Vink [3].

La valeur du coefficient $m=+4,8$, intermédiaire entre les 2 cas limites $m=4$ pour la présence unique de V'_{Mn} et $m=6$ pour la présence unique de V''_{Mn} démontre la présence simultanée des lacunes V'_{Mn} et V''_{Mn}.

Expérimentalement il est nécessaire de porter MnS à haute température pendant plusieurs jours pour que le coefficient m se stabilise à la valeur de $+4,8$.

Nous avons étudié l'influence de l'addition de petites quantités de chrome, titane, ou vanadium, afin d'observer les variations du coefficient m et d'améliorer la rapidité de la mise en équilibre entre les différents défauts de structure. Cette étude a été effectuée dans une zone de température comprise entre 600 et 1 000°C. Les pressions partielles de soufre sont obtenues par craquage du H_2S obtenu dans un gaz vecteur (H_2 ou mélange N_2/H_2) par la conversion de vapeur d'eau de pression connue par du sulfure d'aluminium [4]. Le domaine ainsi réalisé va de $10^{-1,05}$ à $10^{-6,40}$ atm. à 1 000°C et de $10^{-2,10}$ à $10^{-9,80}$ atm. à 600°C.

Le chrome, le titane et le vanadium ont été choisis en raison du caractère irréductible des différents sulfures formés dans ces mêmes conditions expérimentales ([1], [5], [6]).

TABLEAU

Variations du nombre m de la loi $\sigma=\sigma_0 P_{S_2}^{1/m}$
en fonction du cation dopant, de sa concentration et de la température

	600°	700°	800°	900°	1 000°	Temps de stabilisation de la valeur de m à 1 000°C
MnS pur	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	Plusieurs jours
1 % Cr	4,2	4,45	4,5	4,65	4,8	Environ 1 h
4 % Cr	4,0 (a)	4,2 (a)	4,4	4,7	4,9	Environ 30 mn
1 % Ti	4,0	4,4	4,5	4,65	4,8	Environ 1 h
4 % Ti	4,0 (a)	4,0 (a)	4,0	4,0	4,0	Environ 30 mn
1 % V	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	Quelques minutes
2 % V	4,8 (a)	4,8 (a)	4,8	4,8	4,8	Quelques minutes

(a) Pour les additions de 4 % de Cr, 4 % de Ti, 2 % de V, la loi $\sigma=\sigma_0 P_{S_2}^{1/m}$ n'est pas vérifiée dans tout le domaine des pressions de soufre (à 600 et 700°C pour les plus faibles pressions de soufre).

Les conclusions de cette étude, représentées dans le tableau, sont les suivantes :

— une addition de chrome, titane ou vanadium permet d'obtenir rapidement la valeur stable et définitive de m;

— m est variable en fonction de la température et de la concentration en cation dopant pour une addition de chrome ou de titane;

— m est constant et égal à celui de MnS pur à toute température pour l'addition de 1 ou 2 % de vanadium;

— l'énergie d'activation de conduction ε du sulfure dopé par le vanadium (définie à P_{S_2} constante par la relation $\sigma=\sigma_0\, e^{-\varepsilon/kT}$) est identique à celle du composé pur : $\varepsilon=0{,}41$ eV.

Une étude systématique des échantillons de sulfure de manganèse dopés à 1 % de vanadium et utilisés comme sondes de mesure des pressions de soufre montre que l'addition de vanadium améliore également les qualités de la sonde (en plus de la stabilisation rapide du coefficient m) dans les domaines suivants :

— mise en équilibre quasi immédiate de l'échantillon avec une pression de soufre donnée;

— excellente reproductibilité des mesures de résistance électrique;

— très bonne résistance aux chocs thermiques : la sonde est insensible à l'influence de trempes ou de refroidissements rapides.

Au point de vue pratique, une telle sonde de mesure se prépare comme suit :

Le produit de départ est le manganèse métal en poudre sur lequel une solution de sulfate de vanadyle a été déposée (dans un rapport V/Mn = 1 % molaire). Cette poudre est placée dans un moule constitué par une nacelle de graphite entre deux contacts réalisés en fils d'or ou de platine. La sulfuration a lieu à haute température sous une atmosphère possédant une pression de soufre notable (par exemple H_2S pur).

Dans ces conditions, le sulfure de manganèse dopé se fritte naturellement. Après refroidissement et démoulage, la sonde se présente sous la forme d'un petit barreau compact et solide.

(*) Remise le 2 juin 1980.

[1] H. Le Brusq et J. P. Delmaire, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, 11, 1974, p. 193; H. Le Brusq, *Thèse*, Amiens, 1972; J. P. Delmaire, *Thèse*, Amiens, 1972.

[2] C. A. Hogarth, *Phill. Mag.*, 39, 1948, p. 260.

[3] F. A. Kröger et H. J. Vink, *Solid State Physics*, F. Seitz et D. Turnbull, éd., 3, p. 307, Academic Press, New York, 1956.

[4] J. P. Delmaire et H. Le Brusq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 879.

[5] J. P. Delmaire et H. Le Brusq, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 779.

[6] J. P. Delmaire, H. Le Brusq et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2144.

U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
33, *rue Saint-Leu*, 80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de quelques gels silico-magnésiens enrichis en zinc.* Note (*) de **Alain Perruchot** et **René Couty,** présentée par Jean Wyart.

Des gels silico-magnésiens inorganiques sont étudiés au moyen de la spectroscopie infrarouge. Cette étude est entreprise dans le but de définir les liaisons existant entre la silice et les cations, et d'étudier l'évolution des gels.

Les échantillons sont obtenus en mélangeant des solutions de sulfate de zinc et de magnésium et une solution de silicate de sodium en proportions convenables.

Les enregistrements des spectres sont réalisés à partir d'échantillons séchés à l'air. L'étude de ces spectres montre que les gels présentent un début d'organisation de type bidimentionnel.

Infrared absorption spectra of inorganic silico-magnesian gels were measured in order to study the silica-cation bonds, and gel evolution.

The samples are obtained by mixing solutions of zinc, magnesium sulfate with a sodium-silicate solution in variable proportions.

Measurement of spectra was carried out on sample after they were air dried. These spectra show bands which point to some ordering of the atom in a bidimentional structure.

Le but de la présente Note est de donner quelques résultats préliminaires d'une étude effectuée par spectroscopie infrarouge sur une série de gels silico-magnésiens enrichis en zinc.

Des travaux antérieurs ([1], [2]) ont montré que parmi les différentes phases pouvant se développer au cours de l'altération météorique de roches ultrabasiques, les gels (*) silicatés sont susceptibles de jouer un rôle important dans la concentration sélective de métaux lourds. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge doit permettre de mieux comprendre les mécanismes présidant aux concentrations sélectives observées, en fournissant des renseignements sur les modes de liaison métal-gel.

Les échantillons sont préparés par addition de X cm^3 d'une solution de silicate de sodium Na_2SiO_3 0,1 M à 2 X cm^3 d'une solution de (Zn, Mg) SO_4 0,1 M de rapport Zn/Mg variable. Il précipite immédiatement un gel de composition $SiO_2-(Zn, Mg)O$, $n\,H_2O$.

La réaction de précipitation peut s'écrire :

$$Na_2SiO_3+2(Zn, Mg)SO_4+n\,H_2O \rightarrow SiO_2-(Zn, Mg)\,0,\ n\,H_2O+(Zn, Mg)\,SO_4+Na_2SO_4.$$

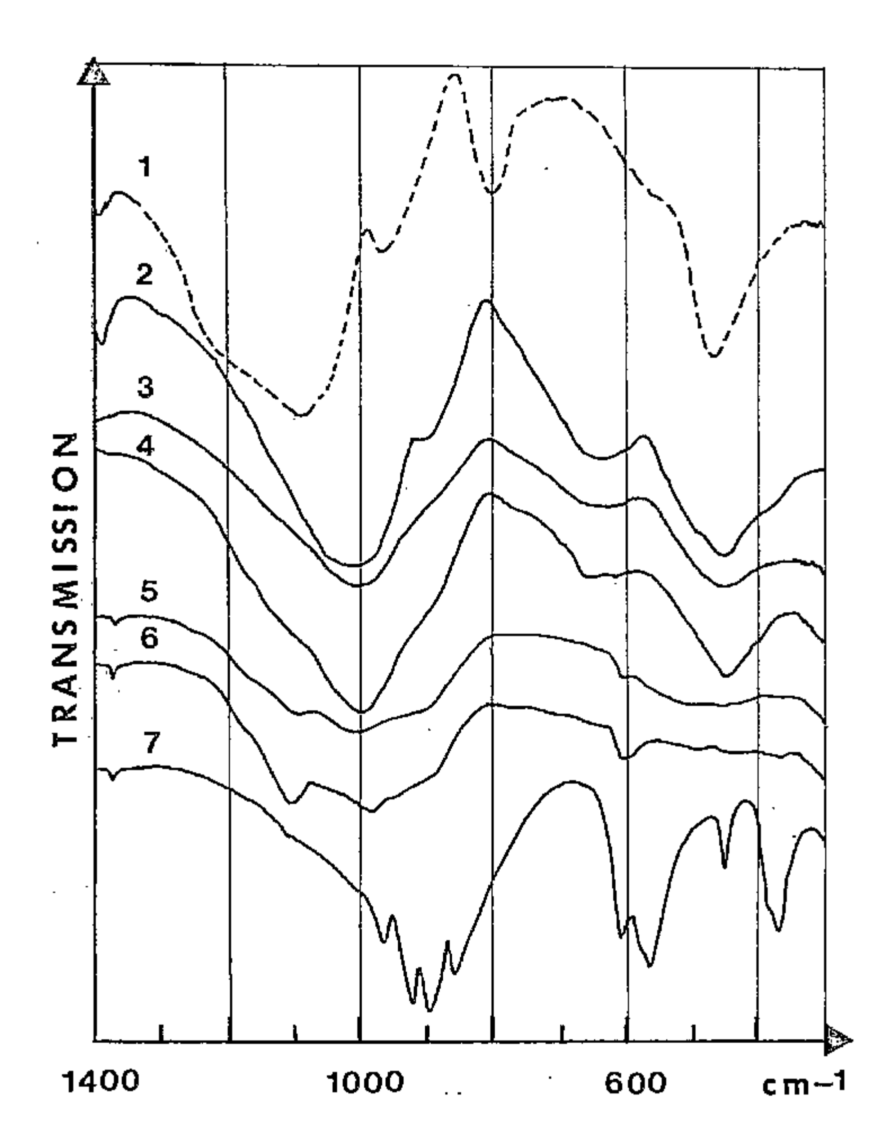
Remarque. — La réaction précédente est écrite pour des gels de rapport $p=SiO_2/\text{oxydes}=1$; lorsquon désire obtenir des gels de rapport p différent de 1, le mode de préparation est modifié de la façon suivante : à X cm^3 d'une solution de Na_2SiO_3 0,1 M on ajoute $2X/p$ cm^3 d'une solution de (Zn, Mg) SO_4 0,1 M et, pour obtenir des valeurs de $p<1$ on additionne $X(1-p)/p$ cm^3 d'une solution de NaOH 0,2 M; si l'on désire des valeurs de $p>1$, on additionne alors $X(p-1)/p$ cm^3 d'une solution de H_2SO_4 0,1 M.

Différentes teneurs en zinc des gels peuvent être obtenues par modification du rapport Zn/Mg de solution de sulfate.

Au bout de 3 semaines, les gels sont séparés par filtration sur papier et séchés à l'air à température ambiante.

Les spectres infrarouges sont enregistrés par transmission entre 4 000 et 200 cm^{-1} [3] à partir de pastilles de KBr contenant environ 0,3 % de gel sec. Les spectres obtenus sont comparés à ceux fournis par un gel de silice pure « Merck », un gel purement silico-magnésien et une willemite obtenue par synthèse (Zn_2SiO_4).

Les régions du spectre comprises entre 1 400 et 350 cm^{-1} présentent des modifications importantes. On remarque que la bande d'absorption située à 1 090 cm^{-1} pour le gel de silice pur (spectre 1) et qui correspond à la vibration intratétraédrique (← SiO → ← Si) [4], se déplace jusque vers 1 020 cm^{-1} lorsqu'on passe au gel silico-magnésien (spectre 2). Ce glissement s'accentue avec les gels silico-zincifères (spectres 3, 4, 5), pour lesquels la bande de vibration se situe vers 1 000 cm^{-1}. Sur les spectres 4-5-6, on retrouve, d'une façon plus ou moins nette, la bande de vibration (Si—O—Si) à 1 090 cm^{-1} du gel de silice. On note également la disparition de la fréquence à 800 cm^{-1} qui correspond au mouvement symétrique (← Si—O—Si →) entre les tétraèdres.



Spectres infrarouges enregistrés entre 1 400 et 350 cm^{-1} : (1) gel de silice « Merck »; (2) gel SiO_2MgO, $n H_2O$... ($p=1$); (3) gel $SiO_2 (Zn_{0,4}, Mg_{0,6}) O$, $n H_2O$... ($p=1$); (4) gel $SiO_2 (Zn_{9,9}, Mg_{0,1})O$, $n H_2O$... ($p=1$); (5) gel $SiO_2 ZnO$, $n H_2O$... ($p=1$); (6) gel $SiO_2\, 2ZnO$, $n H_2O$... ($p=0,5$); (7) willemite synthétique $SiO_2\, 2ZnO$... ($p=0,5$).

Ces modifications indiquent l'existence de liaisons fortes entre les tétraèdres SiO_4 et les cations Zn et Mg. Mais c'est sans doute selon le rapport $p=SiO_2/$oxydes que les tétraèdres sont plus ou moins impliqués. C'est ce qui expliquerait l'existence de deux bandes, l'une à 1 090 cm^{-1} plus ou moins visible, et une autre bande se déplaçant vers 1 000 cm^{-1}. Ces variations s'accompagnent, comparativement au spectre du gel de silice pure (spectre 1) de l'apparition de bandes intenses entre 700 et 350 cm^{-1}. Afin de mieux analyser ces modifications, nous avons comparé ces spectres à ceux fournis par deux gels purement zincifères mais de composition variable ($p=1$ pour le spectre 5 et $p=0,5$ pour le spectre 6) et par une willemite synthétique (Zn_2SiO_4, $p=0,5$).

Le spectre de la willemite synthétique présente des bandes d'absorption que nous pouvons attribuer, d'après Tarte [5], de la façon suivante :

- la fréquence 872 cm^{-1} correspond à la vibration ν_1 SiO_4;
- les fréquences 580, 617 et 600 cm^{-1} sont dues aux vibrations ν_1 et ν_3 de ZnO;
- Les fréquences 462, 396 et 380 cm^{-1} correspondent à $\nu_4 SiO_4$.

Les spectres purement zincifères (5-6) fournissent les mêmes bandes, mais elles sont très élargies. On remarque que celles comprises entre 1 000 et 800 cm^{-1} sont légèrement décalées vers 1 000 cm^{-1}.

Sur le spectre 5, on peut distinguer la fréquence à 617 cm^{-1} qui se présente sous la forme d'un faible épaulement. Ceci permet de mieux interpréter le spectre 4 qui correspond à un gel qui, bien que très riche en zinc, contient encore du magnésium. La fréquence à 617 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de ZnO_4. Quant à celle située à 660 cm^{-1}, nous avons indiqué dans une publication antérieure [6] qu'elle correspond à la vibration de groupement MgO.

Ces observations impliquent une organisation certaine des gels silico-magnésiens enrichis en zinc. L'organisation la plus simple est celle qui résulte de la combinaison d'un feuillet tétraédrique SiO_4 et d'un feuillet octaédrique Zn et Mg. On peut ainsi penser que ces gels s'organisent selon une structure bidimensionnelle, cette organisation étant acquise pour des durées relativement faibles (3 semaines).

(*) Le terme gel est utilisé ici sous son sens physique. Les gels obtenus par altération sont constitués d'une smectite magnésienne proche d'une stevensite. [A. DECARREAU et A. PERRUCHOT, *Bull. Minéral.* (à paraître)].

(*) Remise le 5 mai 1980, acceptée après révision le 9 juin 1980.

[1] A. PERRUCHOT, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, 1976, p. 225-233.
[2] A. PERRUCHOT, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, 1976, p. 234-242.
[3] Spectromètre à réseau « Perkin-Elmer 577 ».
[4] R. LIPPENCOTT et coll., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 61, 1958, p. 61-70.
[5] P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 467-483.
[6] R. COUTY et A. PERRUCHOT, *Comptes rendus*, 290, série D, 1980, p. 551.

A.P. : *Centre de Synthèse et Chimie des Minéraux,*
1 *A, rue de la Férollerie,* 45045 *Orléans Cedex;*
R. C. : *Institut de Physique du Globe,*
Tour 14, 4, *place Jussieu* 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude de la tension et de la puissance électrique obtenue par électrodialyse inverse.* Note (*) de **Rémy Audinos,** présentée par Fernand Gallais.

La mesure des tensions et des intensités obtenues par électrodialyse inverse lors du mélange de deux solutions de concentrations différentes met en évidence l'importance de la nature de l'électrolyte et le rôle des membranes à perméabilité sélectives.

It is possible to produce electrical energy by mixing two solutions of different salinity in a reverse electrodialysis cell. This study shows the importance of the nature of electrolytes used and the influence of the permselective membranes.

En l'absence de tension imposée de l'extérieur, deux solutions d'électrolytes contenues dans un électrodialyseur diffusent par électrodialyse inverse. Il apparaît alors de part et d'autre de chacune des membranes à perméabilité sélective, anionique ou cationique, une différence de potentiel $\Delta\Phi$, qui est due non seulement aux gradients de concentration [1], mais aussi aux écarts de température T et de pression P entre la solution concentrée b et la solution diluée d. Par application de la thermodynamique du non-équilibre, l'expression de cette différence de potentiel est

$$\nabla\Phi = -\frac{RT}{F}\sum_k \tau_k \nabla \ln a_k - \nabla p \sum_k \tau_k v_k + \nabla T \sum_k \tau_k s_k, \qquad (1)$$

où τ_k, a_k, v_k et s_k représentent respectivement le nombre de transférence, l'activité, le volume molaire partiel et l'entropie molaire de l'espèce k, ion ou molécule.

L'application de la relation (1) entre deux compartiments du concentrat b identiques séparés par un compartiment du diluat d délimité par une membrane anionique a et une membrane cationique c fournit la différence de potentiel (*fig.*) :

$$\Phi_{b2} - \Phi_{b1} = -\frac{RT}{F}\sum_k (\tau_{ak} - \tau_{ck}) \ln \frac{a_{bk}}{a_{dk}} - \sum_k (\tau_{ak} - \tau_{ck})(v_{bk}\, p_b - v_{dk}\, p_d) + \sum_k (\tau_{ak} - \tau_{ck})(s_{bk} T_b - s_{dk} T_d). \qquad (2)$$

En se limitant au premier terme de l'expression (2) on peut donc écrire :

$$\Delta\Phi = \sum_k (\tau_{ak} - \tau_{ck})\, \Delta E. \qquad (3)$$

Dans un montage du type filtre-presse comportant N motifs élémentaires, la différence de potentiel entre les deux compartiments extrêmes du concentrat s'écrit alors :

$$\Delta V = N\, \Delta\Phi \qquad (4)$$

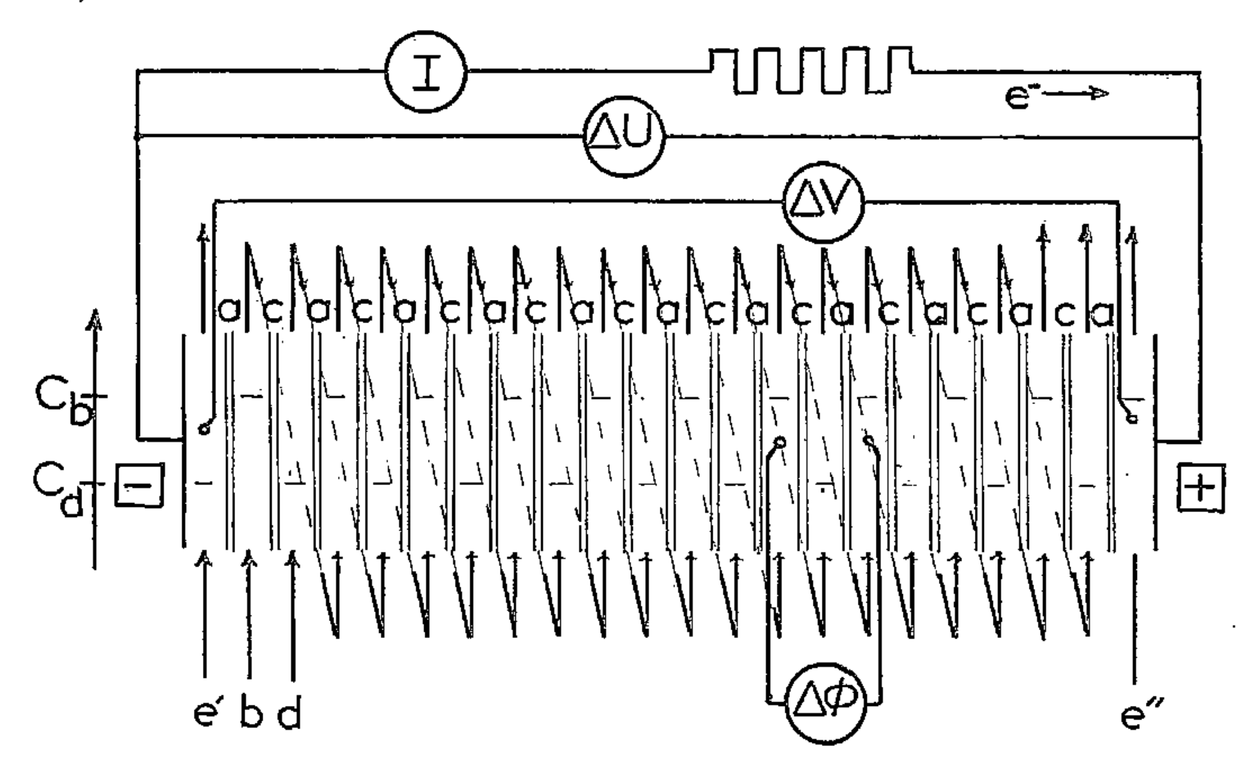
puisque les diverses piles de concentrations dues à l'alternance solution diluée-solution concentrée s'annulent.

Pratiquement la différence de potentiel obtenue aux bornes du module est

$$\Delta U = \Delta V - \eta - r\, I, \qquad (5)$$

où η représente la somme des surtensions aux deux électrodes, r la résistance interne et I l'intensité de courant électrique.

Les résultats présentés ont été obtenus avec une cellule d'électrodialyse inverse, constituée par l'empilement dans un montage du type filtre-presse de 10 motifs élémentaires chacun constitué par une membrane anionique et une membrane cationique, un compartiment du diluat et un compartiment de concentrat. Les membranes de 40 cm^2 de surface active sont soit des couples de membranes homogènes obtenues par copolymérisation du styrène et du butadiène renforcées par du polychlorure de vinyle (marque « Selemion AMV-CMV »), soit des couples de membranes hétérogènes réalisées par inclusion de résines échangeuses d'ions dans un liant à base de polychlorure de vinyle, renforcées par un polyester (marque « RP ARP-CRP »).



Les solutions circulent en parallèle à co-courant. Elles sont constamment recyclées. Trois couples de solutions aqueuses ont ainsi été mises en œuvre : l'une constituée par du NaCl, les deux autres par du $ZnSO_4$. Chaque essai a été arrêté au bout de 210 mn.

TABLEAU I

Nature de l'électrolyte		NaCl		$ZnSO_4$			
Numéro de l'expérience		1	2	3	4	5	6
Concentration initiale concentrat	g/l	245	250	216	201	110	127
Concentration finale concentrat	g/l	205	190	213,6	209,9	108,6	122,2
Concentration initiale diluat	g/l	13	1	18,8	34,6	40,2	14,3
Concentration finale diluat	g/l	21	14	17,0	38,3	39,0	33,3
Couples de membranes		AMV CMV	ARP CRP	AMV CMV	ARP CRP	AMV CMV	ARP CRP
$\Delta E_{\text{calculé}}$	mV	−135	−172	−29,3	−22,0	−14,2	−15,9
$\Delta V_{\text{déterminé}}$	mV	1 178	782,6	254,9	149,6	129,2	120,8
$\Delta V_{\text{mesuré}}$	mV	970	918,5	151,4	234,6	230,0	263,8
$\Sigma(\tau_{ck}-\tau_{ak})$ déduits		0,718	0,534	0,516	1,066	1,619	1,659

Le tableau I permet de comparer la différence de potentiel ΔE calculée à partir des concentrations moyennes des solutions

$$(6)\qquad \Delta E=\frac{1}{2}\,\frac{2RT}{F}\left[\left(\ln\frac{a_b}{a_d}\right)_{\text{entrée}}+\left(\ln\frac{a_b}{a_d}\right)_{\text{sortie}}\right]$$

celle déterminée à partir des nombres de transférences des seuls ions mesurés par ailleurs [2] :

$$\Delta V_{\text{déterminé}} = N \sum_{\text{ions}} (\tau_{ai} - \tau_{ci}) \Delta E \tag{7}$$

et enfin la moyenne des d. d. p. mesurées par l'entremise d'électrodes d'argent pour l'essai n° 1, et d'or pour les autres expériences.

Il est possible de constater que les différences de potentiels sont plus importantes pour les solutions de NaCl que pour celles de $ZnSO_4$ quel que soit le type de membranes utilisées. Les valeurs expérimentales moyennes de ΔV sont bien du même ordre de grandeur que celles déterminées à partir des valeurs de concentrations moyennes des solutions : elles sont même, en général, supérieures car les moyennes ainsi utilisées ne se situent pas au même instant du cours des expériences.

Notons, que mis à part le cas des solutions de NaCl, le facteur $\sum_k (\tau_{ck} - \tau_{ak})$ déduit de $\Delta E_{\text{calculé}}$ et de $\Delta V_{\text{mesuré}}$ est plus important pour le couple de membranes ARP-CRP que pour le couple AMV-CMV.

Le tableau II indique notamment la valeur moyenne de la différence de potentiel ΔU récupérée aux bornes de l'électrodialyseur.

TABLEAU II

Nature de l'électrolyte		NaCl		$ZnSO_4$			
Numéro de l'expérience		1	2	3	4	5	6
Concentration initiale du concentrat	g/l	245	250	216	201	110	127
	mol/l	4,188	4,273	1,338	1,239	0,680	0,787
Couple de membranes		AMV CMV	ARP CRP	AMV CMV	ARP CRP	AMV CMV	ARP CRP
$\Delta U_{\text{mesuré}}$	mV	387	374	179	77	118	114
$(\eta/I)-r$	Ω	52	24	51	114	11	7
i	A/m²	3,82	4,61	0,37	0,15	0,25	0,24
P	mW/m²	148,0	156,0	6,50	1,25	3,00	2,75

Cette différence de potentiel mesurée est, comme $\Delta V_{\text{mesuré}}$, nettement plus grande pour les solutions de NaCl que pour celles de $ZnSO_4$. Dans le cas des premières ont été utilisées une anode en argent et une cathode en AgCl, tandis que pour les solutions de $ZnSO_4$ les électrodes étaient constituées par une plaque de zinc.

Toutefois la valeur de $\Delta U_{\text{mesurée}}$ en utilisant le couple de membranes AMV-CMV est toujours supérieure à celle obtenue avec le couple de membranes ARP-CRP, tout comme pour le terme $(\eta/I)-r$, hormis le cas des solutions à 216-201 g/l (expériences n° 3 et 4).

La puissance et la densité de courant sont également beaucoup plus élevées pour les solutions de NaCl que pour celles de $ZnSO_4$, les deux couples de membranes fournissant sensiblement les mêmes valeurs.

Dans le cas des seules solutions de NaCl, nous avons pu calculer la fraction d'énergie récupérée aux bornes ($W_{er} = i\,\Delta U\,\Delta t$) par rapport à l'énergie mise en jeu pour faire passer les solutions de leur concentration initiale à leur teneur finale; dans des conditions isothermes et isobares, cette énergie maximale est ΔG, somme des variations des enthalpies libres du sel et

de l'eau pour le concentrat et le diluat. Pour ce calcul nous avons utilisé les valeurs des activités fournies par la littérature pour les concentrations obtenues [3]. Le taux de conversion 100 $W_{cr}/\Delta G$ est alors de 7,9 % pour le couple AMV-CMV et de 4,8 % pour le couple ARP-CRP. Cependant les taux de conversion calculés entre les membranes extrêmes, 100 $i \Delta V \Delta t/\Delta G$, sont respectivement de 21,1 et de 10,3 %.

Ce travail démontre que l'électrodialyse inverse permet de récupérer aisément une fraction notable de l'énergie dissipée lors du mélange de deux solutions de même nature, mais de concentrations différentes. La puissance par unité de surface élémentaire active, quoique faible dans le montage adopté, montre que cette énergie peut être obtenue sous une forme utilisable.

(*) Remise le 9 juin 1980.

[1] K. SPIEGLER, *Principles of Desalination*, Academic Press, New York, 1966.
[2] R. AUDINOS et H. BERINGUIER, Rapport CEFI, 1977.
[3] R. ROBINSON et R. STOKES, *Electrolyte Solution*, 1959 Butterworths.

Laboratoire de Chimie-Physique et Electrochimie,
Université Paul-Sabatier, 118, *route de Narbonne*, 31062 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Réduction des solutions acides de perchlorate par des électrodes à pâte de carbone renfermant des oxydes de chrome et d'aluminium.* Note (*) de **Mohamed Taher Mouhandess, Fernand Chassagneux** et **Olivier Vittori**, présentée par Gaston Charlot.

Des oxydes finement cristallisés tels que $\eta\, Al_2O_3$ ou $\alpha\, Cr_2O_3$ introduits dans des électrodes à pâte de carbone à liants conducteurs ($HClO_4$ 1 M) provoquent la réduction électrochimique des ions ClO_4^- dès la température ambiante.

Le phénomène se traduit sur les courbes voltampérométriques par un pic cathodique à −0,300 V/ECS dont l'intensité augmente fortement lorsque la température croît.

Finely crystallized oxides, such as $\eta\, Al_2O_3$ or $\alpha\, Cr_2O_3$, incorporated in carbon paste electrodes, used with conducting binder ($HClO_4$ 1 M), induce the electrochemical reduction of perchlorate ions. This phenomenon gives a cathodic peak at −0,300 V/ECS the intensity of which is markedly enhanced by an increase of the operating temperature.

Il est bien connu que des combinaisons solides incorporées dans une électrode à pâte de carbone sont susceptibles de se réduire ou de s'oxyder par voie électrochimique ([1], [2]); de tels phénomènes ont été mis à profit pour doser des substances variées ([3], [4]).

Dans une Note précédente [5], nous avons montré que la réduction électrochimique du sesquioxyde de fer $\alpha\, Fe_2O_3$ était fortement influencée par la morphologie d'un tel composé.

Poursuivant notre étude du comportement électrochimique de quelques oxydes métalliques, il nous est apparu que certains oxydes de chrome et d'aluminium, sans subir eux-mêmes de transformation électrochimique, favorisent la réduction de l'ion perchlorate présent dans l'électrolyte et plus spécialement dans le liant conducteur de l'électrode à pâte de carbone. A ce sujet il convient de souligner que la réduction électrochimique des ions ClO_4^- selon la réaction

$$ClO_4^- + 8\,H^+ + 8\,e^- \rightarrow Cl^- + 4\,H_2O\ (E^0 = +1{,}385\ V)$$

ne se produit avec une vitesse appréciable sur une électrode de platine platiné qu'à des températures supérieures à 50°C [6].

Dans la présente Note nous nous proposons d'examiner le comportement électrochimique de quelques électrodes à pâte de carbone renfermant différents oxydes de chrome et d'aluminium vis-à-vis de l'ion perchlorate.

Les différents échantillons de sesquioxyde de chrome et d'aluminium ont été préparés par calcination à l'air pendant des durées variables à des températures supérieures à 800°C des combinaisons suivantes : le dichromate d'ammonium pour l'oxyde Cr_2O_3 et le complexe oxalique, $(NH_4)_3\,[Al(C_2O_4)_3]\,3\,H_2O$ pour l'oxyde Al_2O_3. Si la décomposition du dichromate fournit le sesquioxyde $\alpha\, Cr_2O_3$ dès 500°C, par contre celle de l'oxalate complexe d'aluminium aboutit, à 500°C, à une alumine de transition, $\eta\, Al_2O_3$, finement cristallisée qui se transforme ensuite à 1 000°C en variété corindon $\alpha\, Al_2O_3$ [7].

Dans la plupart des expériences, l'électrode à pâte de carbone est constituée par 8 mg d'un mélange de graphite (60 %) et d'oxyde métallique (7 %) et d'un liant conducteur constitué par l'acide perchlorique ($HClO_4$ M pH = 0) (33 %) l'électrolyte étant alors identique au liant. Les courbes voltampérométriques sont tracées dans les conditions indiquées précédemment [5]. Enfin certaines expériences sont réalisées selon un protocole légèrement différent précisé dans la suite de l'exposé.

Le comportement électrochimique des électrodes élaborées avec les différents échantillons de sesquioxyde de chrome et d'aluminium est représenté sur la figure 1 (on note que les pics peu intenses situés à 0,000 V/ECS sont dus à l'oxygène dissous dans la pâte; ils disparaissent lors de balayages ultérieurs de potentiel). Pour les électrodes renfermant des oxydes $\alpha\, Cr_2O_3$ (*fig.* 1 *a*) finement cristallisés obtenus par calcination à des températures inférieures ou égale à 900°C, les courbes voltampérométriques n'accusent aucun phénomène notable; par contre avec les électrodes constituées par des oxydes mieux cristallisés préparés à 1 000°C et surtout à 1 100°C, il apparaît un pic de réduction situé à −0,300 V/ECS et attribuable à la réduction de l'ion ClO_4^- en ion Cl^-; en effet la présence d'ions Cl^- est parfaitement vérifiée par

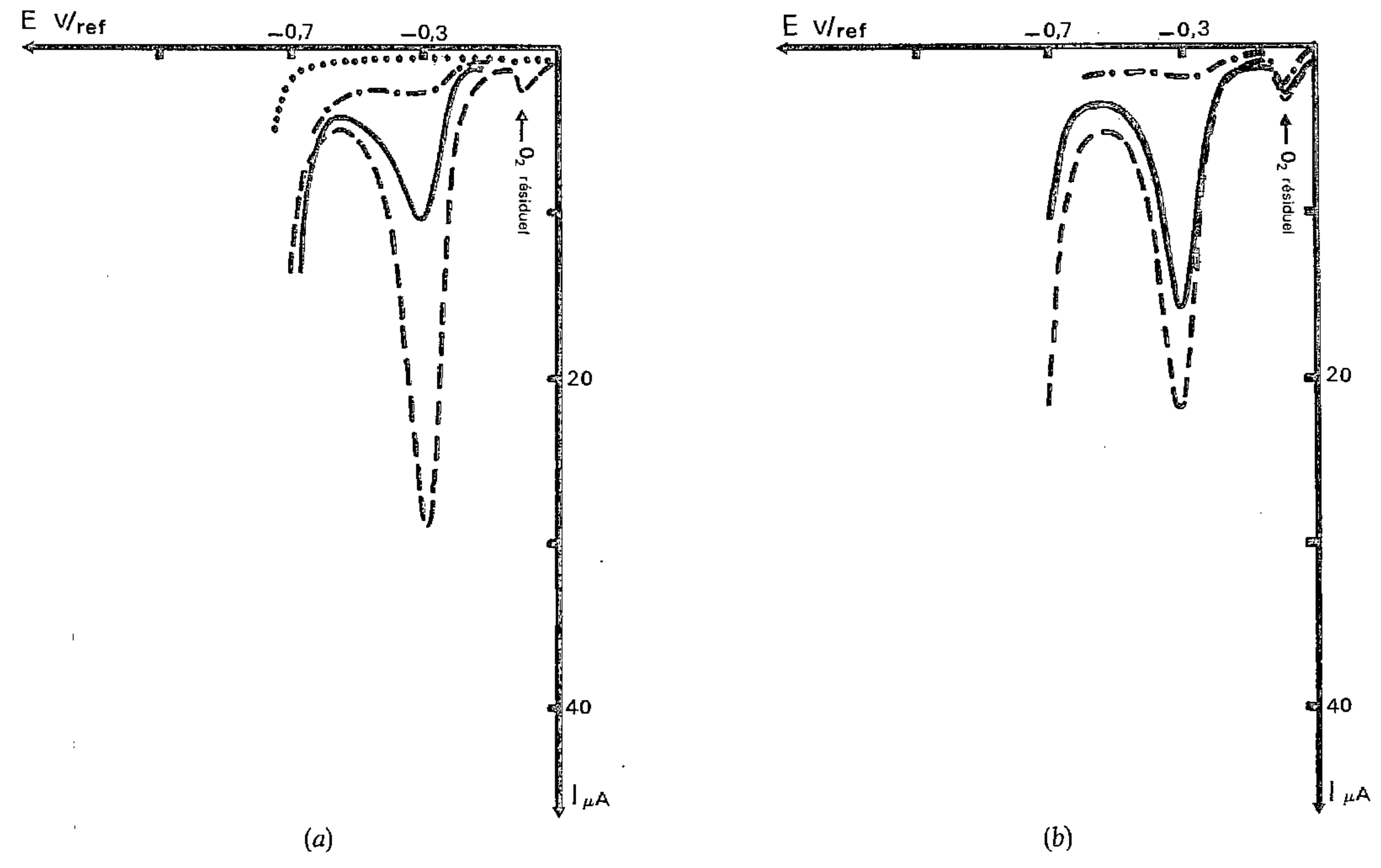


Fig. 1. — Influence des conditions de préparation des sesquioxydes de chrome et d'aluminium incorporés dans l'électrode à pâte de carbone sur la réduction électrochimique des ions ClO_4^- à 25°C. (*a*) . . . . . . , $\alpha\, Cr_2O_3$ préparé par calcination à 900°C pendant 14 h; — · — · —, $\alpha\, Cr_2O_3$ préparé par calcination à 1 000°C pendant 14 h; ———, $\alpha\, Cr_2O_3$, préparé par calcination à 1 110°C pendant 3 h; -----, $\alpha\, Cr_2O_3$ préparé par calcination à 1 110°C pendant 15 h. (*b*) — · — · —, $\alpha\, Al_2O_3$ préparé par calcination à 1 100°C pendant 15 h; ———, $\eta\, Al_2O_3$ préparé par calcination à 800°C pendant 16 h; -----, $\eta\, Al_2O_3$ préparé par calcination à 900°C pendant 15 h.

précipitation de chlorure d'argent dans l'électrolyte. Quand aux électrodes confectionnées avec les oxydes d'aluminium (*fig.* 1 *b*), elles fournissent des courbes voltampérométriques analogues. En effet avec l'alumine de transition, $\eta\, Al_2O_3$, résultant de la calcination de l'oxalate à 800 et 900°C, nous avons affaire à un pic de réduction cathodique encore situé à −0,300 V/ECS et toujours attribuable à la réduction de l'ion ClO_4^-; cependant il faut souligner qu'une telle réduction ne se manifeste plus en présence de la variété stable de l'alumine corindon.

Par conséquent la présence de certains oxydes de chrome ($\alpha\, Cr_2O_3$ bien cristallisé) ou d'aluminium ($\eta\, Al_2O_3$) dans une électrode à pâte de carbone permet, dès 25°C, d'augmenter suffisamment la vitesse de réduction de l'ion ClO_4^- pour fournir, sur la courbe voltampérométrique, un pic notable et reproductible. Dans ces conditions, en effet, le phénomène électrochimique ne peut être attribué à la réduction de l'oxyde lui-même. Par

ailleurs des proportions appréciables d'ions Cl^- sont décelés dans l'électrolyte après plusieurs balayages cathodiques au cours desquels le pic cathodique se reproduit parfaitement.

Quelques observations complémentaires nous permettent également de préciser l'aspect cinétique de cette transformation attribuable à la réduction de l'ion ClO_4^-. Tout d'abord l'intensité du pic de réduction augmente très rapidement lorsque la température passe de 25 à 47°C comme nous le constatons sur la figure 2*a* relative à une électrode renfermant du sesquioxyde de chrome « actif ». Par ailleurs pour observer un pic de réduction notable, il importe que des quantités appréciables d'ions ClO_4^- puissent être en contact direct avec

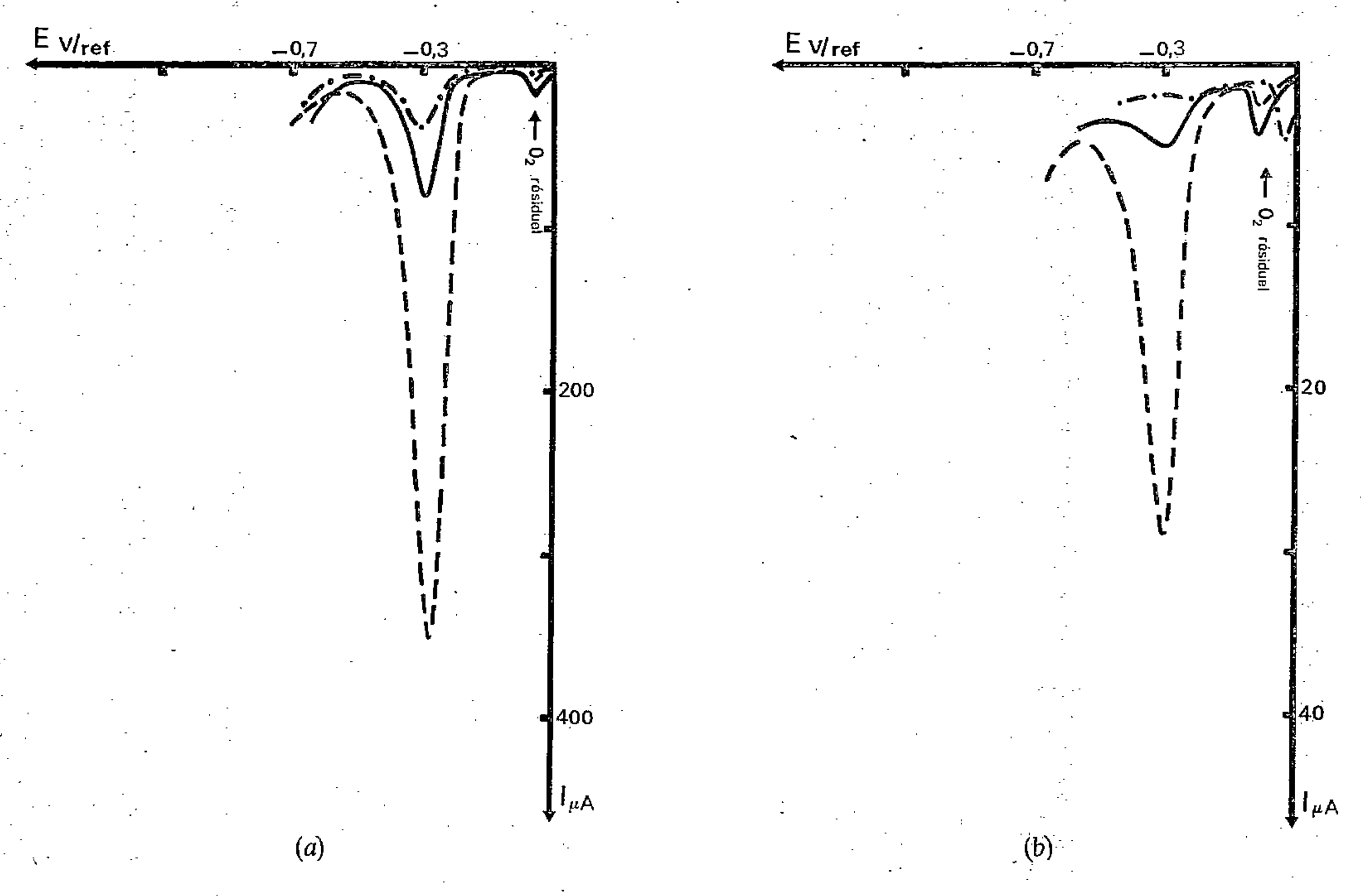


Fig. 2*a*. — Influence de la température sur la réduction électrochimique des ions ClO_4^- (électrode à pâte de carbone renfermant l'oxyde $\alpha\,Cr_2O_3$ préparé par calcination à l'air à 1 110°C pendant 15 h). — · — · —, à 25°C; ———, à 33°C; - - - - - à 47°C.

Fig. 2*b*. — Comportement électrochimique de l'ion ClO_4^- présent dans l'électrolyte ou le liant d'électrodes à pâte de carbone renfermant de l'oxyde $\alpha\,Cr_2O_3$ préparé par calcination à l'air à 1 110°C pendant 15 h. — . — . —, liant : 50 mg $HClO_4$ M; électrolyte : 20 ml H_2SO_4 0, 5 M; ———, liant : 50 mg H_2SO_4 0, 5 M; électrolyte : 20 ml $HClO_4$ M; - - - - - liant : 50 mg $HClO_4$ M; électrolyte : 20 ml $HClO_4$ M.

l'oxyde « actif » présent dans l'électrode; cette condition est toujours réalisée quant le liant conducteur et l'électrolyte sont constitués par de l'acide perchlorique; par contre, comme nous le constatons sur la figure 2*b* relative à un oxyde de chrome « actif », si l'acide perchlorique se trouvent uniquement soit dans le liant, soit dans l'électrolyte, la réduction de l'ion perchlorate est très faible à 25°C dans ces conditions où la diffusion intervient de façon importante.

En conclusion, il apparaît que l'incorporation de combinaisons solides dans une électrode à pâte de carbone peut donner lieu à deux phénomènes électrochimiques :

— une réduction ou éventuellement une oxydation du solide susceptible de se produire à des potentiels variables en fonction de la morphologie du solide [5];

— une réduction ou éventuellement une oxydation des espèces présentes dans l'électrolyte, favorisée par la présence du solide qui ne subit lui-même aucune transformation électrochimique.

(*) Remise le 9 juin 1980.

[1] J. M. LECUIRE, *Analusis*, 2, n° 7, 1973, p. 489-500.
[2] M. LAMACHE et D. BAUER, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 171.
[3] M. C. BRACE, M. LAMACHE et D. BAUER, *Analusis*, 6, n° 7, 1978, p. 284.
[4] P. GAILLOCHET, D. BAUER et M. C. HENNION, *Analusis*, 3, n° 9, 1975, p. 513.
[5] M. T. MOUHANDESS, F. CHASSAGNEUX et O. VITTORI, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 267.
[6] G. HORANYI et G. VERTES, *J. Electroanal. Chem.*, 64, 1975, p. 252.
[7] A. ROUSSET, *Thèse*, Lyon, 1969.

M. T. M., F. C. : *Laboratoire de Chimie Minérale III, U.E.R. de Chimie Biochimie, Université Claude-Bernard, Lyon-I*, 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69622 *Villeurbanne Cedex*.

O. V. : *Laboratoire de Chimie Analytique III, E.R.A.* 474, *U.E.R. de Chimie Biochimie, Université Claude-Bernard, Lyon-I*, 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69622 *Villeurbanne Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Rôle du soufre adsorbé chimiquement sur la déchromisation superficielle des alliages fer-chrome.* Note (*) de **Jacques Oudar, Nisso Barbouth** et **Christine Jacques**, présentée par Jacques Bénard.

Sur un alliage Fe-18 % Cr, la présence d'une monocouche de soufre adsorbé chimiquement :
1° permet d'éviter à haute température sa déchromisation superficielle;
2° provoque la rechromisation d'un alliage préalablement déchromisé superficiellement. Cet effet est attribué à l'influence inhibitrice du soufre adsorbé chimiquement sur l'évaporation du chrome à haute température.

*The presence of a monolayer of adsorbed sulphur on the surface of an iron-*18 % *chromium alloy prevents the high-temperature depletion of chromium. But, on the other hand, it causes an enrichment of chromium if the surface has been previously depleted. It is suggested that the presence of the adsorbed sulphur layer hinders the vaporisation of chromium at high temperature.*

Nous avons montré au cours d'une étude précédente qu'un alliage fer-chrome traité à haute température sous hydrogène subit une déchromisation superficielle lorsque ce gaz ne contient que des teneurs très faibles en vapeur d'eau [1]. On peut éviter cette déchromisation, lorsque l'hydrogène contient une teneur en vapeur d'eau suffisante pour stabiliser une couche d'adsorption chrome-oxygène qui inhibe l'évaporation du chrome ([2], [3]). En outre sur un alliage préalablement déchromisé au voisinage de sa surface la présence de cette couche d'adsorption permet de retrouver une concentration homogène dans tout l'échantillon.

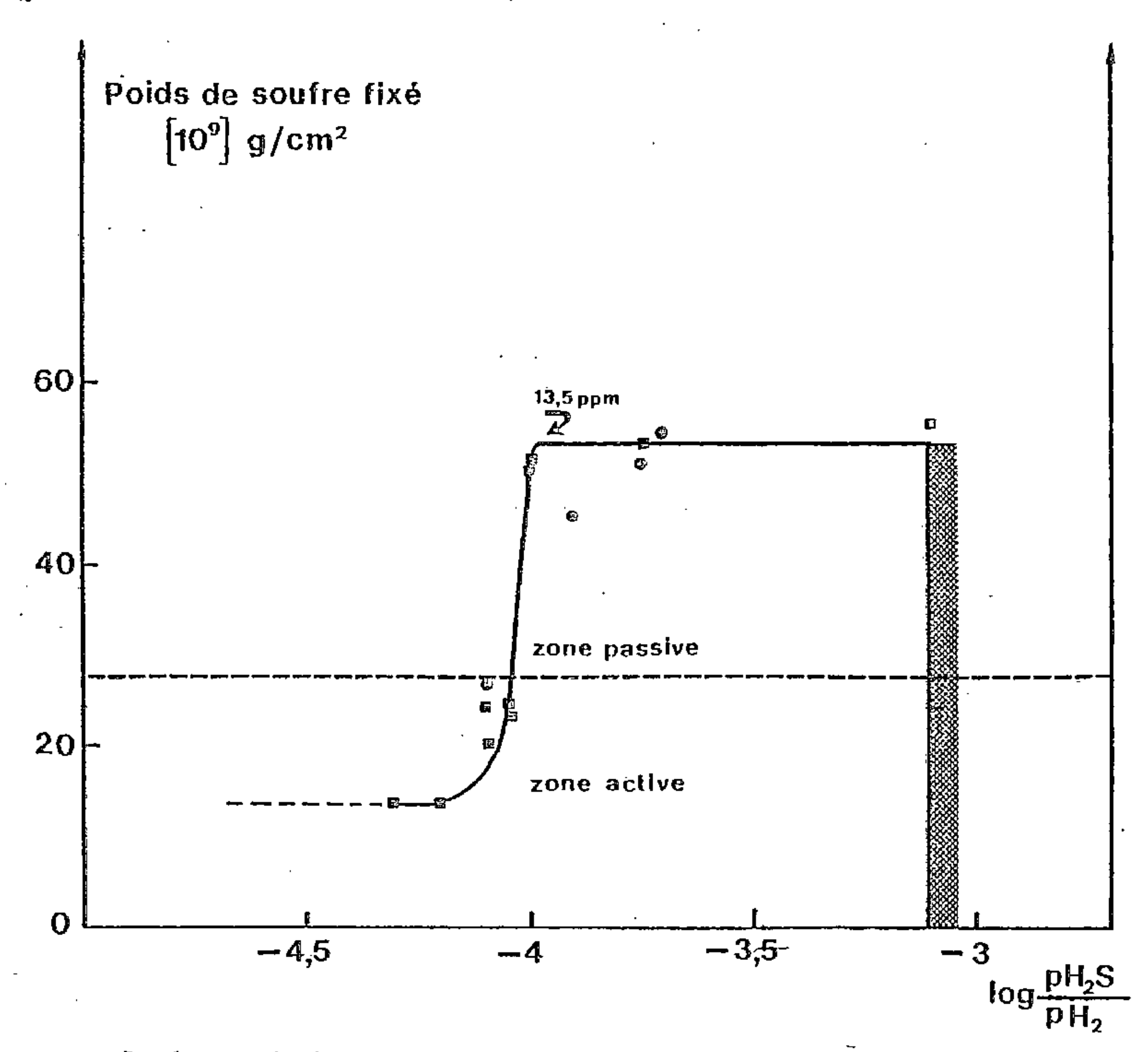
Il nous a paru intéressant de voir dans quelle mesure une autre impureté fortement liée comme le soufre par exemple était susceptible d'avoir un effet analogue. Le soufre présente par rapport à l'oxygène l'avantage de pouvoir être dosé en surface et dans la masse du métal de façon très précise par méthode radiochimique. Nous avons donc entrepris une étude en utilisant comme atmosphère de traitement à haute température non plus des mélanges H_2O/H_2 mais des mélanges H_2S/H_2. La composition de ces mélanges était toujours telle que le rapport pH_2S/pH_2 reste inférieur au rapport critique qui correspond à la température considérée et sur l'alliage traité (Fe-18 % Cr) à la formation du sulfure massif. Dans de telles conditions celui-ci ne peut se former et la seule interaction soufre-métal possible relève du domaine de l'adsorption. Le but de la présente Note est de rendre compte des résultats préliminaires obtenus au cours d'une telle étude.

Le tracé d'isothermes d'adsorption du soufre sur un alliage Fe-18 % Cr avait fait l'objet d'un travail antérieur [3] qui avait donné à 1 200°C les résultats de la figure. Nous nous sommes placés dans des conditions voisines dans le but d'établir une corrélation précise entre les taux de recouvrement en soufre et les concentrations superficielles. Les alliages étaient préparés par fusion sous argon de fer et de chrome de haute pureté dans un four à induction. Les teneurs en impuretés dosées Al, Si, Mg, Ca, Mn et C n'excédaient pas 0,025 %.

La même procédure expérimentale que pour l'étude en présence d'oxygène a été suivie, à savoir traitement à 1 200°C sous hydrogène pur pendant 15 h de manière à appauvrir superficiellement l'alliage en chrome puis, sans remise à l'air des échantillons, traitement en milieu H_2S-H_2. Un refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante permettait de conserver dans la mesure du possible l'état de haute température. Pour avoir une indication sur la concentration superficielle en chrome après traitement, nous avons utilisé une procédure analogue à celle utilisée précédemment. Celle-ci consiste à mesurer le potentiel pris par l'échantillon dans une solution aqueuse appropriée (Na_2SO_4, 5.10^{-4} M, PH = 1,45). Dans une telle solution le potentiel est actif ($E_{NHE} < -0,1$ V) ou passif ($E_{NHE} > -0,1$ V)

suivant que la teneur en chrome au voisinage immédiat de la surface est inférieure ou supérieure à la teneur critique de 13 % [1, 3].

La solution était constamment désaérée par barbotage d'argon et la température était maintenue à 25°C. Le potentiel était immédiatement enregistré après immersion de l'échantillon dans la solution. Il a été vérifié que dans la solution électrolytique le soufre ne se désorbe pas. Les résultats expérimentaux sont visibles dans le tableau. Les valeurs des concentrations superficielles en soufre sont en accord très satisfaisant avec celles qui ont



Isotherme d'adsorption du soufre à 1 200°C sur un alliage Fe-18 % Cr.
▨ Étude antérieure (4); ◉ Présent travail.

permis de tracer précédemment l'isotherme de la figure. Elles ont été obtenues par dosage radiochimique après déduction de la radioactivité due au soufre dissous. L'analyse du profil de concentration en soufre au voisinage de la surface a permis en outre de constater l'absence d'appauvrissement qui traduirait une ségrégation de cet élément en surface au cours de la trempe.

On constate sur le tableau que l'alliage devient passif lorsque le traitement par H_2S-H_2 permet d'atteindre une concentration superficielle en soufre adsorbé appréciable. Ainsi, pour une concentration voisine de la saturation (estimée à 52.10^{-9} g/cm^2), le potentiel se stabilise autour de 430-440 mV; c'est-à-dire dans le domaine passif. Ceci peut s'expliquer par une rechromisation de la zone superficielle de métal préalablement appauvrie en chrome au cours du traitement sous hydrogène pur. Cette rechromisation résulte de l'adsorption du soufre qui joue ici un rôle analogue à celui que nous avions attribué précédemment à l'oxygène. *On peut admettre que l'adsorption de l'un ou l'autre de ces éléments soufre ou oxygène, en jouant le rôle de barrière à l'évaporation du chrome, transforme l'alliage, préalablement en système ouvert au sens thermodynamique du terme, en un système fermé*. En conséquence, l'alliage a tendance à retrouver une concentration massique uniforme. Si l'on attend suffisamment longtemps, cette

concentration doit être proche de la concentration initiale de l'alliage, compte tenu du fait que l'épaisseur de la zone déchromisée de l'ordre du micron est très faible en regard de l'épaisseur des échantillons (3/10 mm) dont toute la masse sert de réservoir en chrome.

Une analyse de surface a été réalisée par spectroscopie Auger respectivement pour un alliage Fe-18 % Cr non traité qui servait de référence et pour un alliage traité à 1 200°C sous H_2 puis sous atmosphère $pH_2S/pH_2=1$ à 2.10^{-4}, traitement qui a donné une couche complète de soufre adsorbé (52.10^{-9} g/cm²). Le rapport I Cr 490 eV/I Fe 560 eV des intensités des 2 pics caractéristiques du chrome et du fer passait de 0,34 pour l'alliage non traité à 2,23 pour l'alliage recouvert d'une couche d'adsorption. On peut en conclure que l'adsorption de soufre provoque à 1 200°C un enrichissement très net en chrome. Cet enrichissement est vraisemblablement limité à la couche atomique la plus superficielle du métal en interaction avec le soufre. Un tel enrichissement qui concerne les atomes de métal ayant pour les atomes adsorbés l'affinité la plus grande est un phénomène classique en adsorption.

TABLEAU I

$\log pH_2S/pH_2$	−3,7	−3,75	−3,9	−4,1
$\theta \times 10^9$ (g/cm²)	55,5±3	50,8±3	45±3	27,2±2
E_{NHE} (mV)	+442	+435	+252	−315

Lorsque le taux de recouvrement de la surface en soufre est légèrement inférieur à la saturation, l'alliage prend un potentiel moins noble bien que toujours situé dans le domaine passif. Ceci trouve son explication dans le caractère hétérogène de l'alliage polycristallin. On peut s'attendre à ce que la couche d'adsorption ne soit complète que sur les faces les plus réactives où elle jouera son rôle de barrière d'évaporation à l'égard du chrome; en conséquence, suivant l'orientation de la surface certains cristaux deviendront passif alors que d'autres non recouverts ou partiellement recouverts de soufre resteront actifs. L'alliage prend alors un potentiel mixte. Lorsque le taux de recouvrement devient trop faible, l'influence du soufre adsorbé n'est plus significative et l'alliage prend un potentiel situé dans le domaine actif.

Quelques expériences ont été entreprises en vue de préciser les mécanismes qui régissent la cinétique de formation de la couche d'adsorption soufre-métal et la rechromisation superficielle. Elles ont permis de montrer que ceux-ci font intervenir une diffusion préférentielle du chrome dans les défauts cristallins du métal : joints de grain ou dislocations. Contrairement aux hypothèses émises dans des publications antérieures ([3], [4]), on peut donc affirmer que la rechromisation intéresse au même titre que la déchromisation une région superficielle de l'alliage qui excède largement la toute première couche atomique.

En conclusion, l'adsorption du soufre sur un alliage fer-chrome a des conséquences en tous points analogues à celles de l'adsorption de l'oxygène. Elle empêche l'évaporation sélective du chrome et permet la rechromisation de la couche superficielle de l'alliage lorsque celle-ci a été préalablement appauvrie par un traitement sous hydrogène pur.

D'un point de vue pratique on constate qu'il y a tout intérêt à effectuer des traitements à haute température, non pas sous hydrogène pur, mais sous hydrogène contenant des teneurs contrôlées en vapeur d'eau ou en sulfure d'hydrogène lorsque l'on veut éviter une déchromisation superficielle qui peut avoir des conséquences néfastes sur la résistance de l'alliage à l'oxydation ultérieure sèche ou humide. De telles conclusions sont susceptibles d'être généralisées à d'autres classes d'alliages contenant des éléments d'addition volatils à haute température comme par exemple les alliages nickel-chrome ou fer-nickel-chrome.

(*) Remise le 9 juin 1980.

[1] J. Oudar, N. Barbouth et N. Jaffrezic, *Mém. Sc. Rev. Métallurg.*, 75, n° 6, 1978, p. 379.
[2] J. Oudar, N. Barbouth, A. Trueba et J. Bénard, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 545.
[3] J. Oudar, N. Barbouth et J. Bénard, *Mém. Sc. Rev. Métallurg.*, 72, n° 9, 1975, p. 649.
[4] J. Oudar et C. Le Gressus, *Mém. Sc. Rev. Métallurg.*, 1975, p. 929.

Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces,
École nationale supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CATALYSE. — *Récupération et transport de la chaleur de réacteurs nucléaires par utilisation du méthanol.* Note (*) de **Roger Kieffer, Alain Kiennemann, Ahmad Razzaghi** et **Antonin Deluzarche**, présentée par Jacques Bénard.

La décomposition endothermique catalytique du méthanol, qui donne quantitativement à des températures supérieures à 300°C un mélange de gaz ($CO+2H_2$), peut être considérée comme la première étape d'un autre système pour le transfert d'énergie à grande distance (système Adam et Eve).

The catalytic endothermic pyrolysis of methanol which gives a gas mixture ($CO+2H_2$) quantitatively at T 300°C, can be considered as the first step of an alternative system for long-range energy transfer (system Adam and Eve).

L'utilisation des réacteurs nucléaires soulève à la fois un problème de rendement et de sécurité : la transformation en courant électrique ne se fait qu'avec un rendement d'environ 40 % et l'installation du réacteur et l'utilisation de la chaleur nucléaire fournie sont exclues dans les zones urbaines et industrielles.

Deux solutions ont été suggérées pour valoriser la chaleur fournie par le réacteur nucléaire : l'une où le méthane serait produit par hydrogénation du charbon [1], l'autre, proposée en Allemagne sous le nom de système Adam et Eve [2], ferait appel à l'hydroréformage endothermique du méthane :

$$CH_4+H_2O \rightleftarrows CO+3H_2, \qquad \Delta H=205 \text{ kJ/mole},$$
$$CH_4+H_2O \rightleftarrows CO_2+4H_2, \qquad \Delta H=165 \text{ kJ/mole}.$$

Le gaz de synthèse obtenu serait ensuite acheminé dans les zones à densité de population élevée où la réaction exothermique de méthanation permettrait de récupérer la chaleur potentielle transportée par le gaz de synthèse. Actuellement la température limite de méthanation est de 500°C avec possibilité de passer à 650°C. Le méthane retournerait ensuite au réacteur nucléaire et l'ensemble constituerait donc un circuit fermé.

Compte tenu des problèmes énergétiques actuels, l'approvisionnement en certaines sources ne sera peut-être pas garanti alors que d'autres peuvent être imposées. L'emploi de ces dernières doit donc être étudié, même si les conditions de fonctionnement d'un système Adam et Eve (températures, bilan thermodynamique) sont moins favorables que pour le méthane. Le méthanol est un de ces produits car sa préparation est possible, à partir d'une gamme de produits de base très large allant des produits légers (CH_4) aux sources carbonées très lourdes (pétrole lourd, sables et schistes bitumineux, charbon [3], etc.), dans les pays possédant ces gisements. On peut donc envisager son arrivée dans les pays industrialisés au prix de la calorie. Ses avantages sont surtout liés aux problèmes du transport vu sous le double aspect du coût et de la sécurité. Au-delà d'une certaine distance, le transport du méthanol serait plus économique que celui du gaz liquéfié [4]. De plus et ceci nous paraît essentiel, la taille des bateaux affectés au transport du méthanol ne devrait pas être limitée, comme pour le méthane pour des raisons évidentes de sécurité.

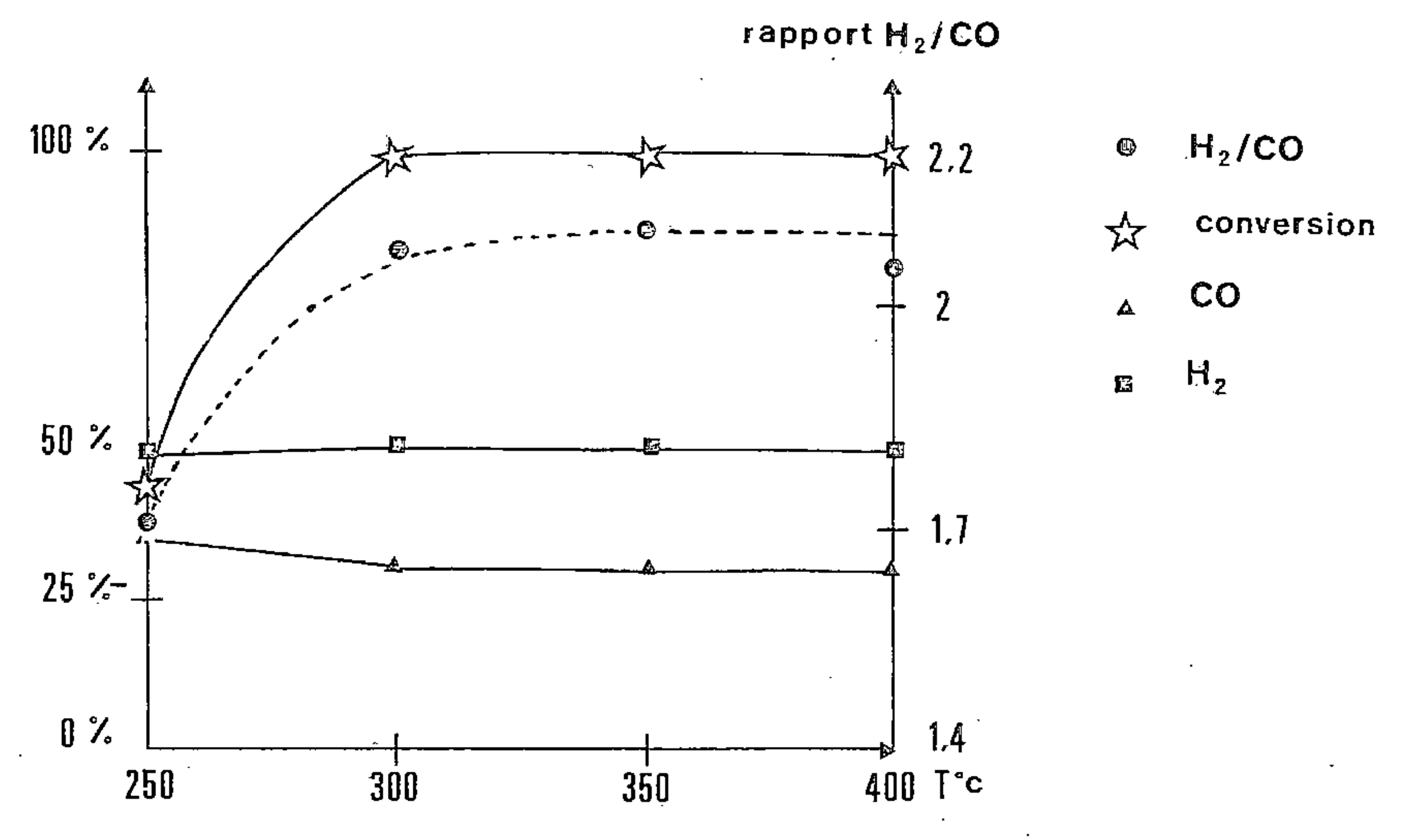
Dans cette optique, nous suggérons la décomposition thermique du méthanol dans un réacteur nucléaire :

$$CH_3OH \rightleftarrows CO+2H_2, \qquad \Delta H=90{,}7 \text{ kJ/mole}, [5].$$

Le gaz de synthèse ($CO+2H_2$) serait ensuite dirigé vers une zone urbaine où des réactions exothermiques sont possibles (passage à l'essence et aux aromatiques, synthèses chimiques : obtention de l'acide acétique, synthèse d'alcools par Fischer-Tropsch). La chaleur qui est

récupérée par ces systèmes pourrait être utilisée pour fournir une combinaison d'énergie électrique, de vapeur et de chaleur [2]. Les synthèses proposées sont bien connues et ne nécessitent pas de technologies nouvelles : (par exemple, catalyseur « B.A.S.F. » au chromite de zinc, température d'utilisation 340-400°C, durée de vie >2 ans pour la synthèse du méthanol, procédé « Mobil » pour les essences et aromatiques, procédé « Monsanto » pour l'acide acétique). Une autre possibilité est l'utilisation du mélange gazeux comme source d'hydrogène dans les piles à combustibles ([6]-[7]).

Des travaux antérieurs sur la décomposition du méthanol, effectués dans un but différent : mécanisme ([8]-[11]), étude physique du catalyseur ([12]-[14]), cinétique de la réaction ([15]-[17]), portent sur diverses masses de contact : ZnO ([9], [12], [16]), oxyde de zinc-oxyde de



Décomposition du méthanol. Influence de la température.

chrome ([13], [14], [17]), palladium [8], ruthénium [10], platine [15], rhenium [11]. Nos résultats, obtenus en utilisant un catalyseur de conversion chrome-cuivre, montrent (*fig.*) que la décomposition thermique du méthanol est quantitative à partir de 300°C avec une sélectivité en $CO+H_2$ supérieure à 95 % et un rapport H_2/CO voisin de 2.

Les autres produits obtenus par décomposition du méthanol sont essentiellement du diméthyléther, présent dans les gaz et les phases liquides (<5 %) et des traces de méthane et de CO_2 (<0,5 %).

Le taux de conversion, dans les conditions utilisées, chute si le débit horaire est augmenté (de 100 % [0,25 ml $(g_{cat})^{-1}.h^{-1}$] à 82 % [0,50 ml $(g_{cat})^{-1}.h^{-1}$], enfin à 33 % [2,50 ml $(g_{cat})^{-1}.h^{-1}$]). Le rapport H_2/CO reste égal à 2.

En conclusion, nos essais montrent que la décomposition du méthanol en $CO+2H_2$ peut être quantitative sur un catalyseur commercial. Le système $CH_3OH \rightleftarrows CO+2H_2$ peut donc être considéré comme une variante du système Adam et Eve pour le transport de la chaleur à longue distance.

Il ne s'agit cependant pas d'une exploitation cyclique comme dans le cas du méthane mais d'une possibilité liée à une disponibilité élevée en méthanol et à la transformation de celui-ci en CO, H_2 disponible alors pour synthèse chimique en zone urbaine avec récupération de la chaleur de réaction.

Les essais ont été effectués dans un réacteur tubulaire en « Pyrex » (diamètre intérieur à 0,12 cm, longueur 50 cm), contenant 12 g de catalyseur « Procatalyse » (conversion

réf. 5.5.77, lot 2) à base de Cr-Cu. Le réacteur est chauffé électriquement et le méthanol est injecté par une pompe « Perfusor 5 Braun », débit : CH_3OH 0,25 ml $(g_{cat})^{-1}.h^{-1}$, N_2 : 2 l/h.

Analyse en CPG [1]. — CO, CO_2, H_2. — Appareil « F et M 720 », détecteur catharomètre, gaz vecteur CH_4, 15 ml/mn, colonne « Silicagel » (80-100 mesh), longueur 5 m; diamètre 3,2 mm, 2 paliers de température : 5 mn, température ambiante, 10 mn à 140°C, *t*° injecteur 150°C, *t*° détecteur 150°C.

$CH_4, CO_2, CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$. — Appareil « Hewlett Packard 5700 », détecteur catharomètre, gaz vecteur He, 30 ml/mn, colonne « Chromosorb 102 » (80-100 mesh), longueur 2 m, diamètre 3,2 mm, 60°-200°, 8°/mn, *t*° injecteur 200°C, *t*° détecteur 200°C.

$CH_3OH\text{-}CH_3OCH_3$ (*dissous*). — Appareil « Hewlett Packard 5700 », détecteur catharomètre, gaz vecteur He, 30 ml/mn, colonne « Chromosorb 101 » (80-100 mesh), longueur 2 m, diamètre 3,2 mm, 60°-200°, 8°/mn, *t*° injecteur 200°C, *t*° détecteur 200°C.

CO, H_2 *et* CH_3OH sont déterminés avec une précision relative de 5 %.

(1) Avec la collaboration de Mme Suzanne Libs et Mlle Elisabeth Schleiffer, techniciennes C.N.R.S.

(*) Remise le 21 avril 1980, acceptée après révision le 2 juin 1980.

[1] M. Andress et H. Charcosset, *J. Chim. Phys.*, 76, 1979, p. 887.
[2] R. Harth, *L'actualité Chimique*, 1978, p. 18.
[3] L. Woodyoung, J. Maziuk et C. Portail, *Pétrole et Techn.*, 263, 1979, p. 95.
[4] Dl. Banguy, *Pétrole et Techn.*, 1978, p. 252.
[5] W. T. Thomas et S. Partalski, *Ind. and Eng. Chem.*, 50, 1958, p. 967.
[6] H. Bœhm, R. Fleischmann et L. Baudenstiel, Brevet Allemand, 1976, 2 512 363.
[7] H. O. Baehr et E. F. Schmidt, *Brensst. Waerme Kraft*, 29, 1977, p. 393.
[8] G. Blizrakov, Ts. Marinova et M. Kiskinova, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk.*, 29, 1976, p. 799.
[9] A. Ueno, T. Onishi et K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1970, p. 2652.
[10] D. W. Goodman, J. T. Yates et T. E. Modey, *Chem. Phys. Lett.*, 53, 1978, p. 479.
[11] R. P. H. Gasser et D. E. Holt, *Surf. Sc.*, 55, 1976, p. 690.
[12] M. N. Danchevskaya, G. P. Panasyuk et N. I. Kobozev, *Zh. Fiz. Khim.*, 43, 1969, p. 671.
[13] Y. Takamizawa, T. Ono et Y. Ogino, *Kogyo Kagaku Zoasshi*, 70, 1967, p. 1611.
[14] Y. Ogino et S. Nakajima, *J. Catal.*, 9, 1967, p. 251.
[15] D. W. McKee, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 2200.
[16] F. Morelli, M. Giorgini, R. Guerrini et R. Tartarelli, *J. Catal.*, 27, 1972, p. 471.
[17] I. P. Mukhlenov, V. M. Pomerantsev et M. L. Syrkina, *Zh. Prikl. Khim.*, 43, 1970, p. 362.

Laboratoire de Chimie organique appliquée,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Code DARC. Choix des Orions en stéréochimie dans l'espace 3 D.* Note (*) de **Jacques-Émile Dubois, Annick Panaye** et **Pierre Cayzergues,** présentée par Alain Horeau.

Le choix de l'Orion de référence, O_R, et spécifique, O_S, est défini; l'origine commune des deux trièdres nécessaires à l'analyse vectorielle est identifiée au site d'observation visuelle.
L'utilisation des Orions est présentée pour différentes structures chirales.

The choice of the reference Orion, O_R *and of the specific Orion,* O_S, *is defined; the common origin shared by the two trihedrons needed for vectorial analysis is identified at the site of observation.*
Use of the Orions is illustrated for various chiral structures.

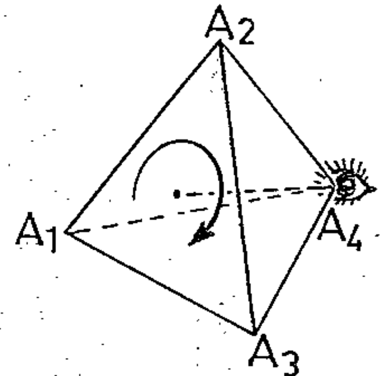
Il est bien connu que les règles de nomenclature relative à la stéréochimie sont difficilement automatisables en raison de leur disparité. Dans le système DARC ([1]-[5]), la prise en compte de la stéréochimie est cohérente avec celle des autres caractéristiques du composé. Les deux descriptions, plane et orientée, se complètent et sont parfaitement *homogènes*, utilisant les mêmes procédures d'ordonnance.

Rappelons que la caractérisation de la stéréochimie (signature) d'un centre stérique nécessite l'élaboration d'une procédure d'orientation composée de deux règles : une *règle d'ordonnance*, qui est nécessaire pour hiérarchiser les voisins du centre stérique et une *règle d'observation*, qui fixe à la fois le *site* d'observation (réel ou virtuel) et la séquence observée.

Pour ce qui est de la règle d'observation, nous avons montré [3] qu'il existait un choix pour définir le site d'observation, suivant que l'on adoptait le principe de la vision globale externe (VGE), locale externe (VLE) ou locale interne (VLI). Nous avons montré d'autre part [4], que la règle d'observation pouvait être rationalisée par une analyse vectorielle, fondée *sur le concept d'Orion*. Les Orions associés à un stéréofoyer constituent deux bases vectorielles, l'une de référence et l'autre spécifique au foyer; *le signe du déterminant associé à la matrice de passage d'une base à l'autre est en correspondance biunivoque avec la signature de la stéréoisomérie*. Cette analyse vectorielle programmée sur ordinateur permet la restitution de modèles de stéréoformes sur écran cathodique à partir du code DARC 3 D. Dans cette Note, nous explicitons le choix des Orions pour différents cas de chiralité.

Le langage DARC est orienté vers les traitements automatiques, cependant sa logique interne permet de l'utiliser facilement pour l'indexation manuelle de petits fichiers. Si seule une analyse vectorielle est programmable [6] le chimiste reste, néanmoins, attaché à l'observation visuelle à laquelle l'ont accoutumé l'usage des modèles moléculaires et de certaines nomenclatures [7]. C'est pourquoi, nous présentons le choix des Orions, nécessaire à l'analyse vectorielle, en choisissant comme origine des Orions un *site d'observation visuelle*.

I. ORIGINE DES ORIONS, SITE D'OBSERVATION. — Dans le système DARC, nous avons choisi le principe de la vision locale interne (VLI) à partir d'un stéréofoyer, signant ainsi l'orientation de son stéréoenvironnement.



$A_{obs.} = A_4$

Le choix du site A_{obs}, site d'observation et origine des Orions, dépend de la forme géométrique formée par les voisins A du stéréofoyer :

(1) Le site A_{obs} est la position A_i minoritaire de l'ensemble des positions A lorsque le stéréofoyer est entouré de quatre sites A engagés dans une forme tétraédrique.

(2) Le site A_{obs} est la position A_i minoritaire d'un sous-ensemble défini parmi l'ensemble des positions A entourant le stéréofoyer pour les autres formes géométriques.

Pour chaque géométrie nous avons spécifié dans le tableau I, le sous ensemble défini à considérer pour choisir A_{obs}.

TABLEAU I

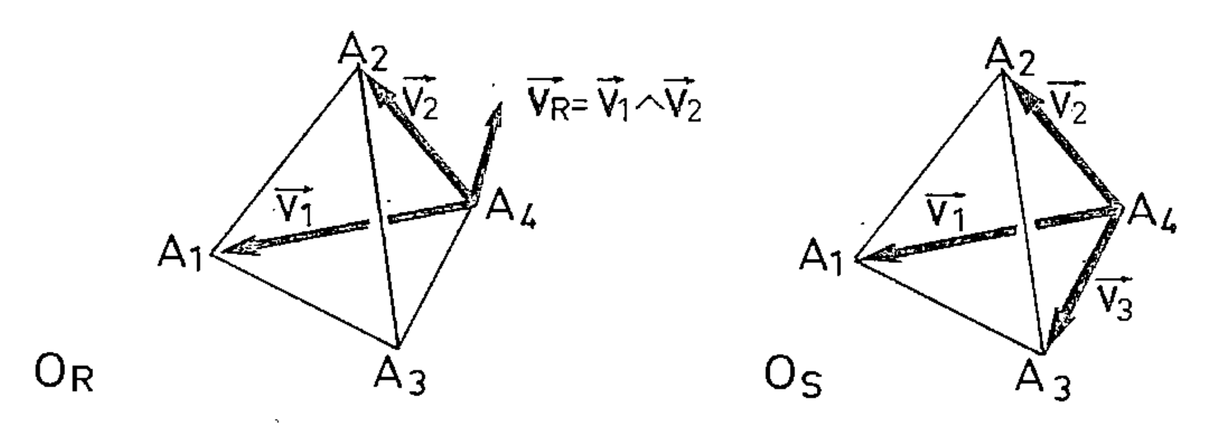
Choix du site d'observation

Chiralité	Structure	Sous-ensemble de définition de A_{obs}
Centrale	Tétraèdre régulier	Les quatre positions A
	Bipyramide trigonale	Les trois positions A du plan équatorial
	Octaèdre	Les quatre positions A du plan équatorial principal
Axiale	Tétraèdre irrégulier	Les quatre positions A
Planaire	Dépend du nombre de voisins A	L'unique position A, hors du plan de chiralité *et* appartenant au cycle générateur de chiralité

II. CHOIX DES ORIONS ET OBSERVATION VISUELLE. — Les Orions de référence V_1, V_2, V_R, *où* $V_R = V_1 \wedge V_2$ et spécifique V_1, V_2, V_3 sont les bases d'un espace à trois dimensions. Les deux trièdres ont pour origine commune le site A_{obs} que nous venons de définir. Le choix des extrémités des vecteurs V_1, V_2 et V_3 dépend de la géometrie de la structure. Nous avons représenté dans le tableau II quelques structures chirales et le choix des Orions correspondants.

La chiralité est signée H *si le produit scalaire:* $V_R . V_3$ *est positif, dans le cas contraire, elle est signée* T.

Ainsi, pour le tétraèdre précédent, l'origine des Orions (A_{obs}) est A_4 et les extrémités des vecteurs V_1, V_2 et V_3 sont respectivement les sites A_1, A_2 et A_3 (*voir* tableau II). On peut alors construire les Orions de référence et spécifique. Le produit scalaire $V_R . V_3$ étant négatif, la chiralité est signée T.



L'observation visuelle consiste à observer à partir de $A_{obs} = A_4$ les trois points qui ont été définis comme extrémités des vecteurs V_1, V_2 et V_3. La signature du foyer est H si l'on va du plus prioritaire, vers son successeur immédiat, dans l'ordre des priorités décroissantes, dans le sens horaire; dans le cas contraire, elle est signée T (sens trigonométrique). Ainsi l'observation visuelle du tétraèdre précédent conduit bien à la signature T.

III. EXEMPLE D'ASSIGNATION D'UN STÉRÉOFOYER CHIRAL. — Nous traitons en détail le cas d'un complexe octaédrique. On suppose que la fonction d'ordonnance, $\mathscr{F}$, a établi les priorités : $A_1 > A_2 > \ldots > A_6$.

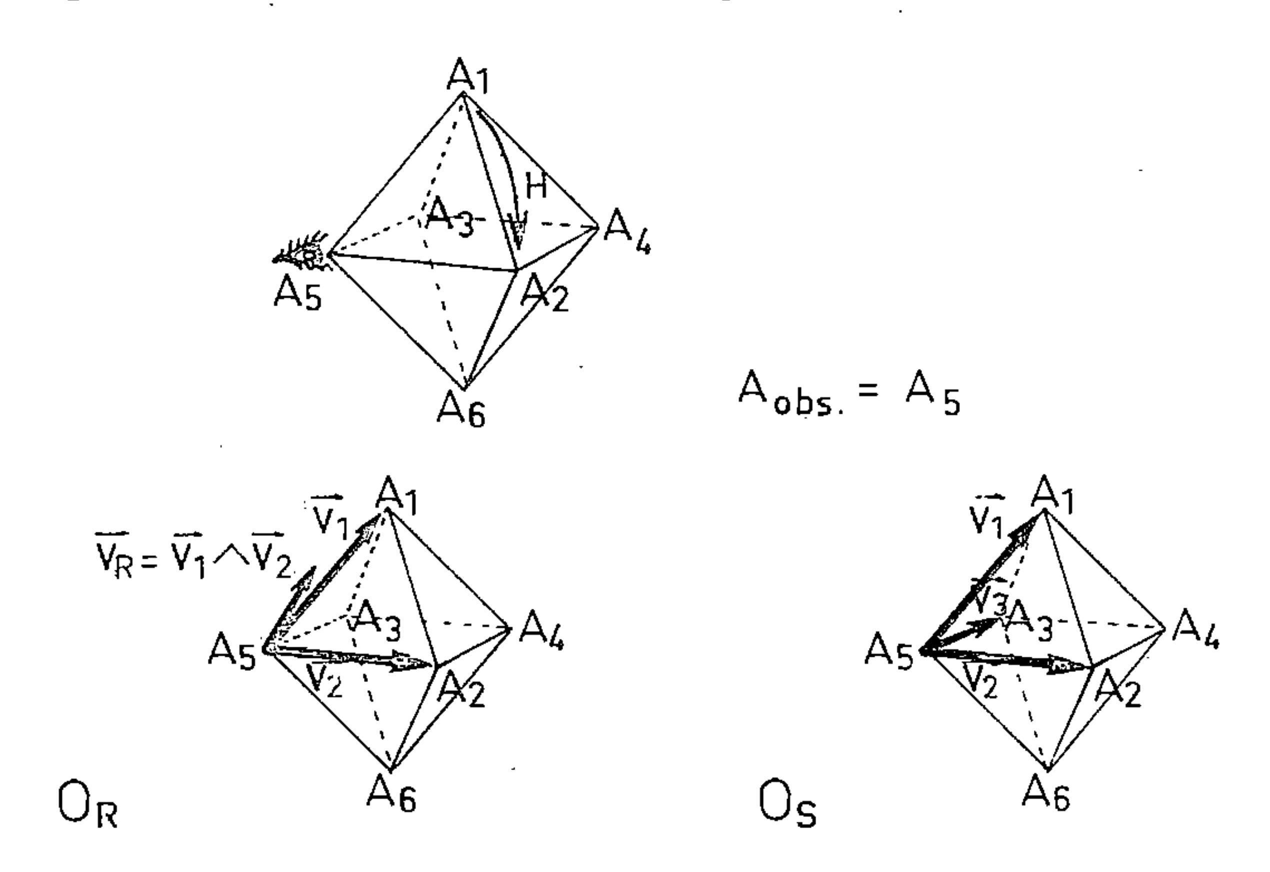
TABLEAU II

Choix des Orions sur différentes structures chirales et exemples d'assignation

Structure	Sites pour déterminer les extrémités de V_1, V_2, V_3, choisis respectivement par ordre de priorité décroissante	O_R	O_S	Signature
Tétraèdre	A_1, A_2, A_3			T
Bipyramide trigonale...	Les A du plan équatorial et le A_i apical prioritaire			H
Octaèdre	A_1 et les A du plan équatorial principal, voisins de A_{obs}			H
Spirane	A_1, A_2, A'_1			T
Composés Ansa.........	Les sites A_1, A_2 liés à C_{ST1} et le site C_{ST2} lié au site d'observation et considéré comme moins prioritaire que A_1 et A_2			H

A_1 et son homologue en *trans* (A_6 dans l'exemple ci-dessous) constituent l'axe principal du motif octaédrique, les quatre autres positions A définissant le plan équatorial principal.

La position A_i minoritaire dans le plan équatorial principal, est choisie comme site A_{obs}, soit A_5 dans l'exemple. Les extrémités des vecteurs $\mathbf{V}_1$, $\mathbf{V}_2$ et $\mathbf{V}_3$ sont respectivement, par ordre de priorité décroissante : A_1 et les deux positions A voisines de A_{obs} dans le plan équatorial principal, soient A_2 et A_3 dans l'exemple.



La signature vectorielle de l'énantiomérie est H puisque, le produit scalaire : $\mathbf{V}_R . \mathbf{V}_3$ est positif.

L'observation à partir de A_5 conduit, elle aussi, à la signature H puisque lorsque l'on observe les points A_1, A_2 et A_3, on va bien de A_1 vers A_2 dans le sens horaire.

Si les deux procédures d'assignation, visuelle et vectorielle, sont analogues seule l'analyse vectorielle constitue l'outil mathématique nécessaire pour manipuler une assignation sur ordinateur. La restitution automatique sur console graphique fournit au chimiste les représentations qui lui sont familières (cunéiforme, Fischer...) ainsi que toutes les informations acquises sur ce composé. Il est souvent opportun et utile d'allier à la gestion sur ordinateur d'une structure tridimensionnelle par le *descripteur* DARC, le *nom systématique* IUPAC incluant ou non sa chiralité exprimée en nomenclature R, S. Les deux désignations, descripteur DARC et nom IUPAC d'un composé correspondent à des besoins et des utilisations différentes mais on peut de cette manière les associer dans les travaux sur ordinateur.

(*) Remise le 2 juin 1980.

[1] J. E. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900, p. 905 et p. 913.
[2] J. E. Dubois, M. J. Alliot et H. Viellard, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1412.
[3] J. E. Dubois, M. J. Alliot et A. Panaye, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 224.
[4] J. E. Dubois et M. J. Cojan-Alliot, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 13.
[5] J. E. Dubois, A. Panaye et M. J. Cojan-Alliot, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 353.
[6] W. T. Wipke et T. M. Dyott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 4825 et 4834.
[7] R. S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog, Angew. Chem. Internat. ed., 5, 1966, p. 385.

1, *rue Guy-de-la-Brosse*, 75005 *Paris*.

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Système Ga_2Se_3-SnSe : composé $SnGa_4Se_7$*. Note (*) de **François Alapini, Micheline Guittard** et **Maud Julien-Pouzol**, présentée par E. Félix Bertaut.

Le composé $SnGa_4Se_7$ n'est stable qu'entre 565 et 715 °C, respectivement température de formation eutectoïde et température de décomposition péritectique. Il est orthorhombique avec $a=6,59$; $b=12,37$; $c=7,60$ Å; $Z=2$; $d=5,10$ g.cm^{-3}. Le diagramme de phase du système est quasi binaire; l'eutectique est à 680°C pour $n=0,55$ (n=Sn/Sn+Ga atomique).

The $SnGa_4Se_7$ compound is stable only between 565 and 715°C, which are respectively the eutectoïd formation temperature and the peritectic decomposition temperature. It is orthorhombic with $a=6.59$, $b=12.37$, $c=7.60$ Å, $Z=2$; $d=5.10$ g.cm^{-3}. The quasi-binary phase diagram is described; the eutectic is at 680°C and $n=0.55$ (n=Sn/Sn+Ga atomic).

L'étude du système Ga_2Se_3-SnSe a été entreprise dans le cadre de l'établissement du diagramme de phase du système ternaire Ga-Sn-Se. La description de ce dernier était en effet nécessaire à l'interprétation du domaine formateur de verre qu'on y observe [1].

Le système Ga_2Se_3-SnSe a été précédemment décrit par Eholié [2]. Dans la région des teneurs élevées en Ga_2Se_3, cet auteur observe par analyse thermique deux séries de pics (565 et 715 °C) dont l'origine n'est pas expliquée. Ces pics disparaissent lorsque les produits sont recuits vers 300-400 °C; ils sont alors remplacés par un seul pic à 680 °C attribué à l'eutectique situé à la composition $n=0,60$ (n=Sn/Sn+Ga en atomes).

Mise en évidence du composé $SnGa_4Se_7$. — Les préparations ont été réalisées à partir des mélanges des deux séléniures constituants, Ga_2Se_3 et SnSe, introduits dans des ampoules de silice scellées sous vide. Le chauffage est réalisé à 1 100 °C pendant 1 h. Il est suivi soit d'une trempe, soit d'un refroidissement lent, soit d'un recuit à température constante terminé par une trempe.

Les diagrammes de diffraction de rayons X des produits trempés depuis 900 à 1 100 °C, ou refroidis lentement, ne montrent pas de phase nouvelle : on observe les deux séléniures constituants sans variation de leurs paramètres.

Par contre les diagrammes de rayons X des produits recuits de 600 à 700 °C et trempés, révèlent l'existence d'une phase nouvelle non signalée jusqu'ici, qui paraît être pure au voisinage de la composition 2 Ga_2Se_3-SnSe soit $SnGa_4Se_7$.

Afin de préciser les conditions de formation de cette phase ternaire, le mélange Ga_2Se_3+SnSe a été soumis à un examen en chambre de diffraction de rayons X chauffante « Guinier Lenné », jusqu'à la température de 750 °C. Sur le diagramme obtenu, on note l'apparition, vers 550 °C, des raies de diffraction caractéristiques de $SnGa_4Se_7$, qui se superposent aux raies de Ga_2Se_3 et de SnSe, car la combinaison ne peut être totale dans ces conditions expérimentales. Puis les raies de $SnGa_4Se_7$ disparaissent vers 720 °C.

Diagramme de phase du système Ga_2Se_3-SnSe. — Le diagramme de phase de ce système a été établi par ATD afin de préciser les observations précédentes (*fig.*). Le composé $SnGa_4Se_7$ présente une transformation eutectoïde à 565 °C

$$SnGa_4Se_7 \rightleftarrows SnSe + 2\ Ga_2Se_3$$

et une décomposition péritectique à 715 °C

$$SnGa_4Se_7 \rightleftarrows Ga_2Se_3 + \text{liq.}$$

Il n'est donc stable que dans un domaine de température relativement étroit. A la température ordinaire, il se décompose progressivement en Ga_2Se_3 et SnSe.

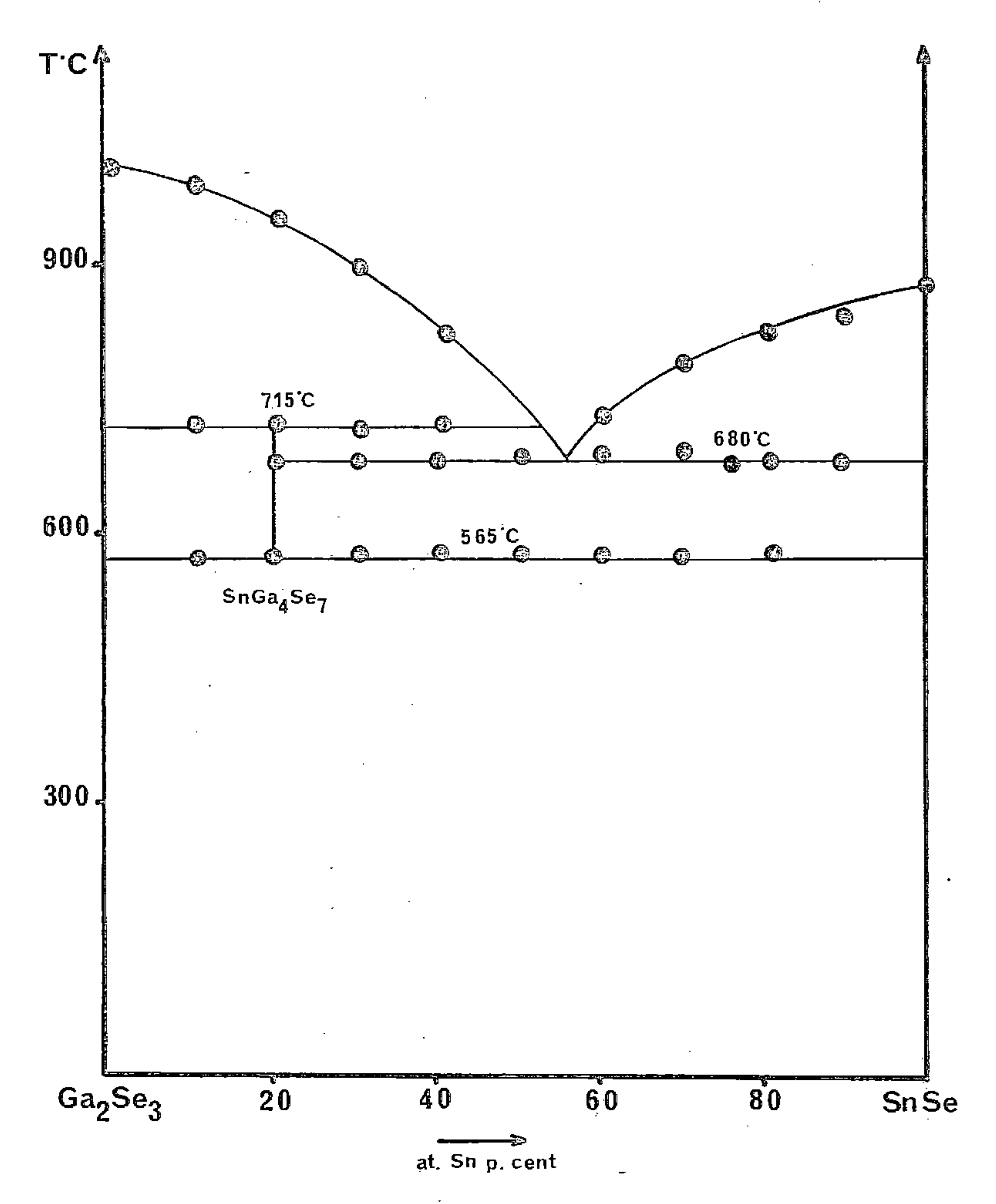


Diagramme de phase du système quasi-binaire Ga_2Se_3-SnSe.

L'eutectique est observé à 680 °C, pour la composition $n = 0{,}55$. La vallée eutectique qui le traverse descend dans le ternaire de part et et d'autre de cette section : l'eutectique est en forme de selle. Comme par ailleurs, les deux composés constituants ont des fusions congruentes, ce système est un quasi binaire.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $SnGa_4Se_7$. — Les produits de composition $SnGa_4Se_7$, recuits entre 600 et 700°C et trempés, contiennent de nombreux petits cristaux de couleur jaune. L'examen de l'un de ceux-ci en chambre de Weissenberg montre un réseau orthorhombique de paramètres $a = 6{,}59$; $b = 12{,}37$; $c = 7{,}80$ Å.

La seule condition vérifiée par les réflexions est $l = 2n$ pour h0l. Elle conduit à trois groupes spatiaux possibles $Pmc\,2_1$, $P2cm$ et $Pmcm$. L'étude structurale n'a pas été poursuivie, car les cristaux isolés jusqu'ici sont maclés.

TABLEAU

Indexation du diffractogramme de $SnGa_4Se_7$.

d (Å)	h k l	Intensité	*d* (Å)	h k l	Intensité
6,50	1 0 0	2	2,957	2 1 1	45
6,32	0 2 0	5	2,900	2 2 0 - 1 2 2	100
5,98	1 1 0	21	2,620	1 4 1	9
4,92	0 2 1	3	2,473	0 1 3 - 0 5 0	4
4,60	1 1 1	2	2,434	2 1 2	4
4,32	1 2 0	3	2,396	0 4 2	13
4,21	0 3 0	2	2,336	0 2 3	5
3,660	0 1 2 - 0 3 1	5	2,291	2 2 2	20
3,545	1 3 0	13	2,268	2 4 0	9
3,311	2 0 0 - 1 0 2	25	2,236	1 4 2	3
3,229	0 2 2	100	2,194	3 0 0	4
3,146	2 1 0	97	2,135	2 3 2	7

La masse volumique calculée en plaçant deux masses formulaires par maille est de 5,10 $g.cm^{-3}$. La densité expérimentale est de 5,08. L'indexation du diffractogramme de ce composé est donné dans le tableau.

(*) Remise le 12 mai 1980, acceptée après révision le 9 juin 1980.

[1] F. ALAPINI, J. FLAHAUT, P. H. FOURCROY, M. GUITTARD et M. JULIEN-POUZOL, *Annales Chimie* (à paraître).

[2] R. EHOLIE, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Abidjan, 1971.

Laboratoire de chimie minérale structurale, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Propriétés d'échanges d'ions des phases $K_2Sb_4O_{11}$ et $K_3Sb_5O_{14}$. Le conducteur protonique $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,1\pm0,15}$*. Note (*) de **Yves Piffard, Michel Dion** et **Michel Tournoux**, transmise par Paul Hagenmuller.

Deux séries de phases ayant respectivement la même charpente covalente que $K_2Sb_4O_{11}$ et $K_3Sb_5O_{14}$ ont été préparées par échange ionique à partir de ces composés. Celles contenant des cations métalliques monovalents sont de médiocres conducteurs ioniques. La conductivité protonique de $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,1\pm0,15}$ est par contre élevée : $\sigma_{298\,K} \simeq 2.10^{-4}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ($\Delta E = 0,42$ eV pour $-25 < t < +30$°C et $\Delta E = 0,67$ eV pour $-80 < t < -25$°C). L'étude par RMN a montré que la conductivité est bien protonique et rendu compte des résultats des mesures électriques.

Two series of phases with the covalent framework of either $K_2Sb_4O_{11}$ or $K_3Sb_5O_{14}$ have been prepared from these compounds by ionic exchange. The compounds containing monovalent metal cations are poor ionic conductors. The high protonic conductivity of $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,1\pm0,15}$ has been found, on the other hand, to be equal to: $\sigma_{298\,K} \simeq 2.10^{-4}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ($\Delta E = 0.42$ eV in the $-25 < t < +30$°C range and $\Delta E = 0.67$ eV in the $-80 < t < -25$°C range). The NMR study of ^1H showed that the conductivity is indeed a protonic one. The results are consistent with the electric data.

Dans les structures de $K_2Sb_4O_{11}$ [1] et $K_3Sb_5O_{14}$ ([1], [2]), la charpente covalente tridimensionnelle, formée d'octaèdres SbO_6 mettant en commun des arêtes ou des sommets, délimite de vastes canaux au sein desquels se situent les ions potassium. Cette situation *a priori* favorable à la mobilité de l'alcalin nous a conduits à éprouver les propriétés d'échange de ces phases à partir de réactions effectuées soit en milieu sel fondu, soit en milieu aqueux.

La synthèse des phases de départ s'effectue à partir de MNO_3 et de Sb_2O_3 sous atmosphère oxydante. Elle est possible avec M = Tl, K, Rb pour $M_3Sb_5O_{14}$ et pour M = K, Rb, Cs dans le cas de $M_2Sb_4O_{11}$.

Des réactions d'échanges ont été effectuées à partir de $K_2Sb_4O_{11}$ et $K_3Sb_5O_{14}$ en milieu nitrate fondu, suivies de l'élimination du nitrate excédentaire par lavage à l'eau. Lorsque l'on substitue au potassium le thallium, une seule opération est nécessaire pour obtenir l'échange total. Cet échange total nécessite, pour certains ions, de répéter plusieurs fois le processus; parfois même, il n'est pas possible de l'obtenir. Les phases ainsi préparées sont hydratées, ce qui est en accord avec leur caractère zéolithique. Les teneurs en eau ont été déterminées par analyse thermogravimétrique.

Dans certains cas, notamment celui du sodium, la réaction de MCl sur $Tl_2Sb_4O_{11}$ ou $Tl_3Sb_5O_{14}$ s'avère être un meilleur moyen de synthèse, en raison de la volatilité du chlorure thalleux.

Pour les phases hydratées, l'eau retenue dans les tunnels peut être éliminée par chauffage sans qu'il y ait rupture du squelette structural. Ces phases sont bien entendu susceptibles de se réhydrater au contact de l'humidité atmosphérique.

Enfin, en milieu HNO_3 9 N à 50°C, on obtient à partir de $K_2Sb_4O_{11}$ la phase $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,1\pm0,15}$.

Les paramètres de toutes ces phases sont rassemblés dans le tableau. La figure 1 rend compte de l'évolution du volume de la maille des phases anhydres avec le rayon ionique de l'ion M^+. Les phases hydratées isotypes de $K_2Sb_4O_{11}$ ont toutes le même volume de maille. Des mesures de conductivité effectuées sur $K_2Sb_4O_{11}$ indiquent qu'il ne s'agit pas d'un bon conducteur ionique : $\sigma_{500\,K} = 0,7.10^{-6}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$, $\Delta E = 0,45 \pm 0,03$ eV.

TABLEAU

Paramètres des phases $M_2Sb_4O_{11}$ et $M_3Sb_5O_{14}$

$Cs_2Sb_4O_{11}$	a = 19,676 (7) Å	b = 7,627 (2) Å	c = 7,307 (2) Å	β = 96,37 (4)°
$Rb_2Sb_4O_{11}$	a = 19,545 (6) Å	b = 7,576 (2) Å	c = 7,228 (2) Å	β = 95,31 (3)°
$K_2Sb_4O_{11}$	a = 19,446 (5) Å	b = 7,547 (2) Å	c = 7,174 (2) Å	β = 94,85 (3)°
$Na_2Sb_4O_{11}$	a = 18,98 (7) Å	b = 7,50 (3) Å	c = 7,08 (3) Å	β = 94,2 (4)°
$Tl_2Sb_4O_{11}$	a = 19,44 (1) Å	b = 7,555 (5) Å	c = 7,189 (5) Å	β = 95,27 (7)°
$Na_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{2,1\pm0,15}$	a = 19,489 (6) Å	b = 7,642 (3) Å	c = 7,255 (3) Å	β = 95,57 (4)°
$Tl_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,2\pm0,15}$	a = 19,670 (7) Å	b = 7,608 (4) Å	c = 7,217 (6) Å	β = 95,38 (6)°
$K_{0,08}Ag_{1,92}Sb_4O_{11}(H_2O)_{2,35\pm0,15}$	a = 19,525 (6) Å	b = 7,631 (4) Å	c = 7,259 (4) Å	β = 95,40 (5)°
$K_{0,15}Li_{1,85}Sb_4O_{11}(H_2O)_{3,15\pm0,15}$	a = 19,597 (4) Å	b = 7,580 (2) Å	c = 7,242 (2) Å	β = 94,99 (5)°
$(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,1\pm0,15}$	a = 19,610 (4) Å	b = 7,634 (2) Å	c = 7,284 (2) Å	β = 95,94 (3)°
$Rb_3Sb_5O_{14}$	a = 24,48 (1) Å	b = 7,199 (4) Å	c = 7,346 (4) Å	
$K_3Sb_5O_{14}$	a = 24,23 (1) Å	b = 7,159 (3) Å	c = 7,333 (4) Å	
$Tl_3Sb_5O_{14}$	a = 24,28 (1) Å	b = 7,196 (2) Å	c = 7,416 (3) Å	
$Li_3Sb_5O_{14}$	a = 23,56 (4) Å	b = 7,104 (7) Å	c = 7,523 (7) Å	
$(NH_4)_3Sb_5O_{14}$	a = 24,24 (1) Å	b = 7,198 (3) Å	c = 7,425 (2) Å	
$Li_3Sb_5O_{14}(H_2O)_{2,5\pm0,15}$	a = 23,817 (9) Å	b = 7,116 (3) Å	c = 7,502 (3) Å	

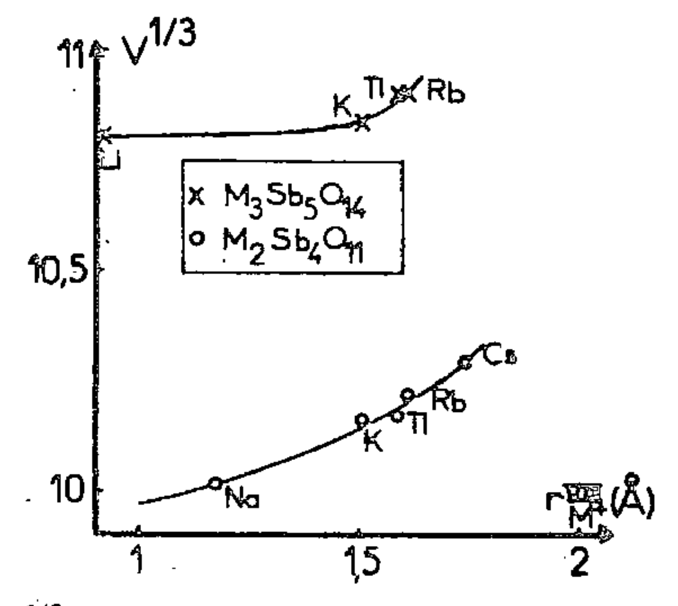


Fig. 1. — Variation de $V^{1/3}$ avec le rayon ionique de l'ion M^+ (en coordinence 8).

LA PHASE $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,1\pm0,15}$. — La décomposition thermique de $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,1\pm0,15}$ étudiée à l'air par analyse thermogravimétrique s'effectue en trois étapes :

(1) perte d'une molécule d'eau environ et formation à 135°C de $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{0,15\pm0,15}$. Cette déshydratation est réversible;

(2) nouvelle déshydratation réversible concernant environ deux molécules d'eau et formation à 390°C de $H_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{0,2\pm0,15}$;

(3) perte d'eau et d'oxygène et formation à 840°C de $Sb_2O_4\alpha$.

La réversibilité des deux premières étapes montre que la déshydratation qui dans la deuxième étape implique une hydroxylation, n'altère pas la charpente covalente commune à tous les composés $M_2Sb_4O_{11}$.

Les mesures électriques effectuées entre −80 et +30°C par la méthode des impédances complexes sur une pastille métallisée révèlent une forte conductivité protonique : $\sigma_{298\,K} \simeq 2.10^{-4}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$. L'énergie d'activation ΔE est de 0,67±0,03 eV entre −80 et −25°C et de 0,42±0,03 eV entre −25 et +30°C.

Une étude RMN à 8 MHz de la largeur de raie en fonction de la température a été effectuée. Entre − 100°C et la température ambiante, on note un rétrécissement de la raie de résonance qui passe de 2 G à 20 mG. La raie observée à l'ambiante est pratiquement lorentzienne et très étroite. Cela signifie qu'à cette température, les interactions dipolaires d'origine interionique

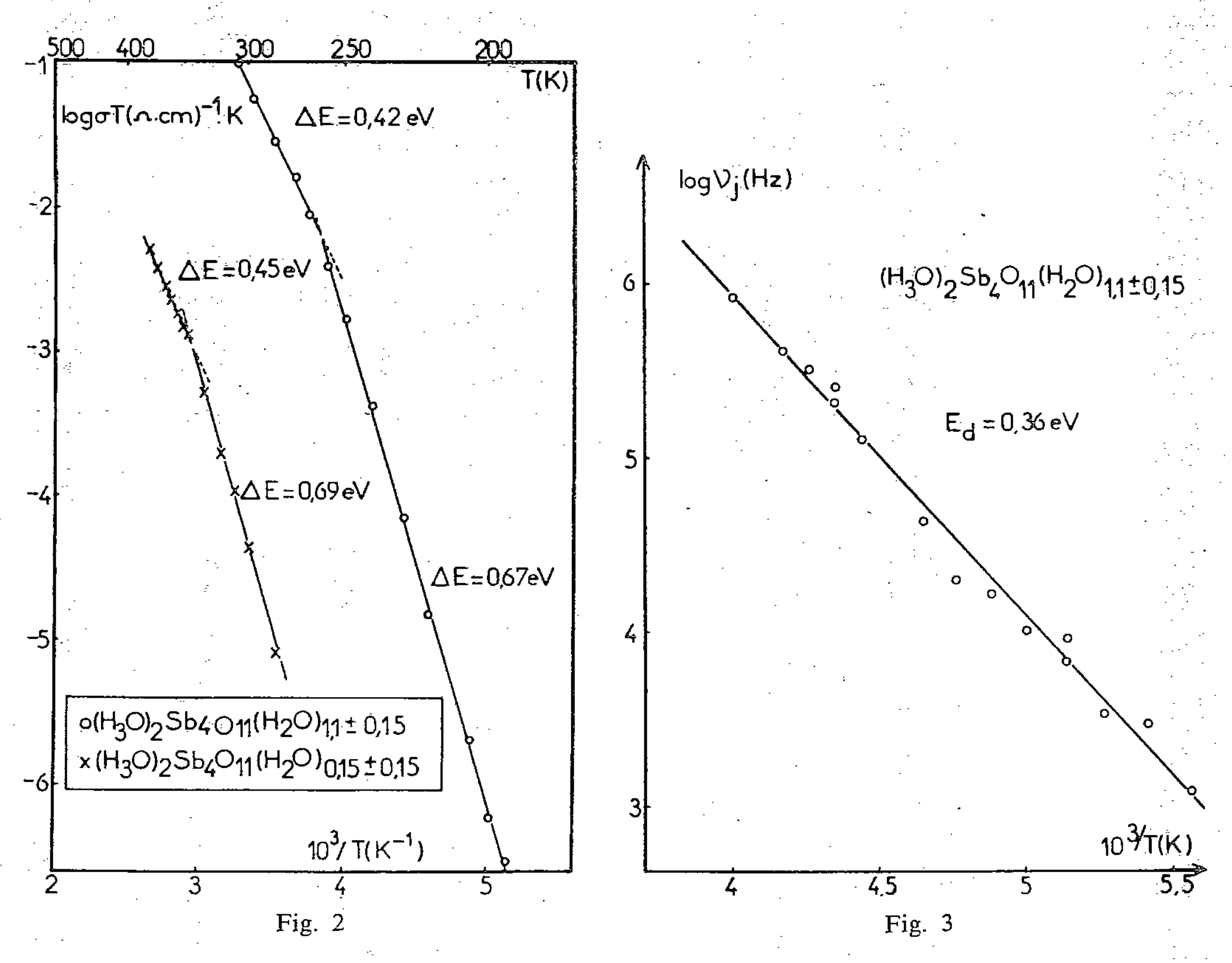


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Variation de Log (σ T) en fonction de $10^3/T$.

Fig. 3. — Variation de Log ν_j en fonction de $10^3/T$.

et intraionique sont totalement annihilées par le mouvement des ions; la largeur de raie résiduelle résulte de l'inhomogénéité du champ de l'électro-aimant. La relation de BPP, modifiée par Whittingham [3], permet à partir de la largeur de raie d'obtenir la fréquence de saut ν_j des ions; on a en effet

$$\nu_j = \alpha \frac{\gamma_H (\Delta H - \Delta H_r)}{2\pi \, \mathrm{tg}[(\pi/2)[(\Delta H - \Delta H_r)/(\Delta H_1 - \Delta H_r)]^2]},$$

où α est une constante voisine de 1 dépendant de la dynamique de l'ion, ΔH_r et ΔH_1 sont les valeurs de la largeur de raie respectivement au-dessus et au-dessous de la zone de rétrécissement, ΔH étant la largeur de raie à la température T. Si le mouvement est thermiquement activé, on a : $\nu_j = \nu_0 e^{-E_d}/kT$.

La figure 3 représente le logarithme de ν_j en fonction de $10^3/T$. Le phénomène de saut est thermiquement activé avec $E_d = 0,36 \pm 0,1$ eV. Cette valeur est très proche de celle ($\Delta E = 0,42 \pm 0,3$ eV) déduite des mesures de conductivité ionique effectuées entre −25 et +30°C. Un calcul du coefficient de diffusion à partir de ν_j à 300 K permet d'accéder à une valeur de la conductivité $\sigma_{300\,K} \simeq 10^{-4}\,\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ tout à fait comparable à celle déterminée

par les mesures de conductivité ionique. Le mécanisme de saut observé par RMN à l'ambiante semble donc correspondre au mécanisme de diffusion des protons.

Pour la phase $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,1\pm0,15}$, la perte d'environ 23 % de ses protons sous forme d'eau, qui intervient lors de la première déshydratation, s'accompagne d'une chute importante de la conductivité. Les mesures électriques effectuées sur la phase $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{0,15\pm0,15}$ montrent en effet que $\sigma_{298\,K} \simeq 10^{-7}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Entre +10 et 105°C, deux énergies d'activation (*fig.* 2) sont observées :

de 10 à 65°C : $\Delta E = 0{,}69 \pm 0{,}03$ eV;

de 65 à 105°C : $\Delta E = 0{,}45 \pm 0{,}03$ eV.

Une étude RMN, utilisant les méthodes continue et pulsée, effectuée de 1,5 à 380 K et à différentes fréquences sur les phases $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{1,1\pm0,15}$ et $(H_3O)_2Sb_4O_{11}(H_2O)_{0,15\pm0,15}$ permet une approche des mécanismes régissant la mobilité des protons. Un prochain article lui sera consacré.

Monsieur le professeur B. Sapoval nous a permis d'effectuer l'étude RMN dans son laboratoire; la collaboration de H. Arribart conduit actuellement au développement de cette étude.

(*) Remise le 2 juin 1980.

[1] H. Y.-P. HONG, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 945.
[2] B. AURIVILLIUS, *Ark. Kem.*, 47, 1966, p. 505.
[3] M. S. WHITTINGHAM, P. S. CONNEL et J. HUGGINS, *Solid State Chem.*, 5, 1972, p. 321.

Laboratoire de Chimie des Solides L.A. n° 279,
2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Code DARC. Description des stéréofoyers complexes.* Note (*) de **Pierre Cayzergues, Annick Panaye** et **Jacques-Émile Dubois,** présentée par Alain Horeau.

La description de la stéréochimie, par le code DARC, est étendue aux stéréocentres complexes, non carbonés, de degré 4, 5 et 6, rencontrés essentiellement en chimie de coordination.
Le descripteur stéréochimique (DST) rassemble les trois signatures relatives au polytopisme, à la diastéréoisomérie et à l'énantiomérie.

The description of stereochemistry by means of the DARC code is extended to complex stereocenters with a connectivity of 4, 5 or 6 and without a carbon atom, which are essentially encountered in coordination chemistry. The Descriptor of Stereochemistry (DST) brings together the three signatures related to polytopism, diastereoisomerism and enantiomerism.

Pour le traitement automatique de la stéréochimie (codification, acquisition, visualisation), les difficultés rencontrées sont accentuées lorsque l'on aborde les composés de coordination; ce point est dû principalement à la non homogénéité des diverses nomenclatures, suscitée par le développement récent de leur chimie.

Rappelons que les concepts duals de stéréo-environnement $\mathscr{E}_{ST}$ et de stéréofoyer FO_{ST} ainsi que le concept d'Orion, O, défini comme un ensemble de vecteurs linéairement indépendants construits sur $\mathscr{E}_{ST}$ (lc), ont permis de traiter dans une même logique les différents cas de stéréoisomérie des stéréofoyers complexes, c'est-à-dire non carbonés, de degré 4, 5 ou 6, fréquents dans les complexes de métaux de transition. Notons que la description 3 D des coordinats relève de nos travaux antérieurs ([1], [2]).

I. Assignation de la stéréochimie des centres complexes. — Dans les solutions actuellement mises en œuvre, pour noter les différents cas de stéréochimie des complexes, on distingue trois phases d'analyse; les stéréocentres complexes pouvant présenter simultanément, sur un même atome, l'énantiomérie et la diastéréoisomérie [3] :

(*a*) analyse du polytopisme [4] ou précision de la forme géométrique;

(*b*) analyse de la diastéréoisomérie, plurale d'ordre supérieur à deux;

(*c*) analyse de l'énantiomérie.

Des systèmes de nomenclature les plus connus, tels ceux de l'IUPAC et du Chemical Abstract Service, seul ce dernier conduit à des descripteurs globaux associant les trois signatures. Leur description souffre néanmoins d'un manque de cohérence des règles conduisant à ces signatures (ordre Morgan pour la description 2 D, associé à l'ordre de Cahn, Ingold et Prelog pour la description 3 D). *Les systèmes de description ne sont ni homogènes, ni généraux.* Par contre la description DARC développée ici, évite les superpositions d'ordres différents et traite facilement les cas simples et ceux reconnus difficiles.

II. Fonction d'ordonnance du stéréoenvironnement. — Dans le système DARC, la génération ordonnée d'une stéréoforme, prise pour cible, permet d'obtenir une description qui reflète chaque étape de cette génération [5]. Pour cela, le stéréoenvironnement est strictement ordonné jusqu'à un niveau de profondeur suffisant pour hiérarchiser les Atomes Liants (A.L.) identifiés à des positions A_i, et ce, au moyen de la fonction d'ordonnance composite, $\mathscr{F}$. Celle-ci fait intervenir comme critères la topologie T, le chromatisme de nœuds et de liaisons x, la cyclisation cy et la stéréochimie ST :

$$\mathscr{F} = F_{ST} \circ F_{cy} \circ F_{\chi} \circ F_{T}.$$

Aux règles antérieures de F_{ST}, nous ajoutons *la règle de l'écart minimal en position* trans (P_E) *et celle de l'attribution prioritaire à une position apicale* (P_{AP}) :

P_E : on attribue le plus faible indice à la position A_i en *trans* de la position $A_{i'}$ de plus faible indice précédemment attribué;

P_{AP} : on attribue le plus faible indice à la position A_i située en position apicale pour les structures pyramidales.

L'application de la fonction d'ordonnance, $\mathscr{F}$, au complexe *a*, de la figure 1, conduit à la stéréoforme *b*.

Fig. 1. – Exemple d'ordre établi autour d'un stéréocentre par la fonction d'ordonnance $\mathscr{F}$.

III. DESCRIPTEUR DE STÉRÉOCHIMIE. – Le descripteur de stéréochimie (DST) du stéréocentre, dual du stéréoenvironnement précédemment ordonné, comprend trois signatures :

(*a*) *Signature d'isomérie polytopique*. – Pour la signature de l'isomérie polytopique, on utilise deux caractères alphabétiques, symboles de la *forme géométrique idéalisée* :

PC : pour plan carré;

BT : pour bipyramide trigonale;

PT : pour pyramide à base carrée (pyramide tétragonale);

OC : pour octaèdre.

(*b*) *Signature de diastéréoisomérie*. – La diastéréoisomérie est décrite, comme pour la codification C.A.S., au moyen de *localisations spatiales d'atomes liants*, particulières à chaque forme (tableau). La signature consiste alors à indiquer les *indices que la fonction d'ordonnance*, $\mathscr{F}$, a affecté aux positions A_i correspondantes.

TABLEAU

Structure	Choix du substituant ou des substituants pour signer la diastéréoisomérie
Plan carré	La position A_i en *trans* du plus prioritaire, signature : *i*
Bipyramide trigonale	Les deux positions apicales $A_i A_{i'}$ dans l'ordre de leur priorité, signature : *ii'*
Pyramide à base carrée	(1) la position apicale A_i (2) la position $A_{i'}$ en *trans* du plus prioritaire de la base, signature : *ii'*
Octaèdre	(1) la position A_i en *trans* de (A_1) (2) la position $A_{i'}$ en *trans* du plus prioritaire des quatre autres, signature : *ii'*

Ainsi dans l'exemple de la figure 1, la diastéréoisomérie sera signée 25 dans le descripteur DEL.

(*c*) *Signature de l'énantiomérie.* — L'énantiomérie est signée à partir de l'analyse vectorielle DARC reposant sur le concept d'Orion [1 *c*]. La procédure de construction des Orions de référence et spécifique est propre à chaque forme [1 *e*]. L'énantiomérie est signée H si le déterminant associé à la matrice de passage de l'Orion de référence à l'Orion spécifique est de signe positif, dans le cas contraire elle est signée T.

Pour l'exemple présenté en figure 1, la signature sera T (*fig.* 2).

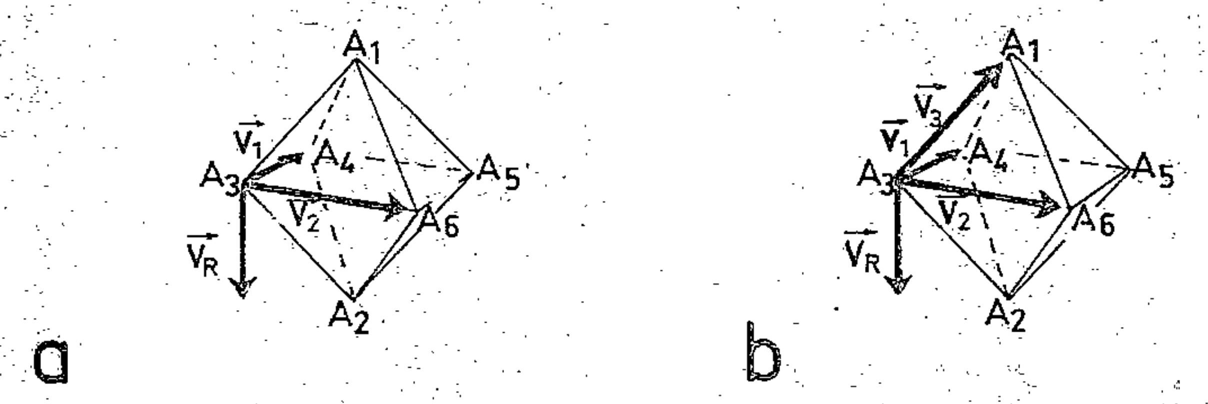


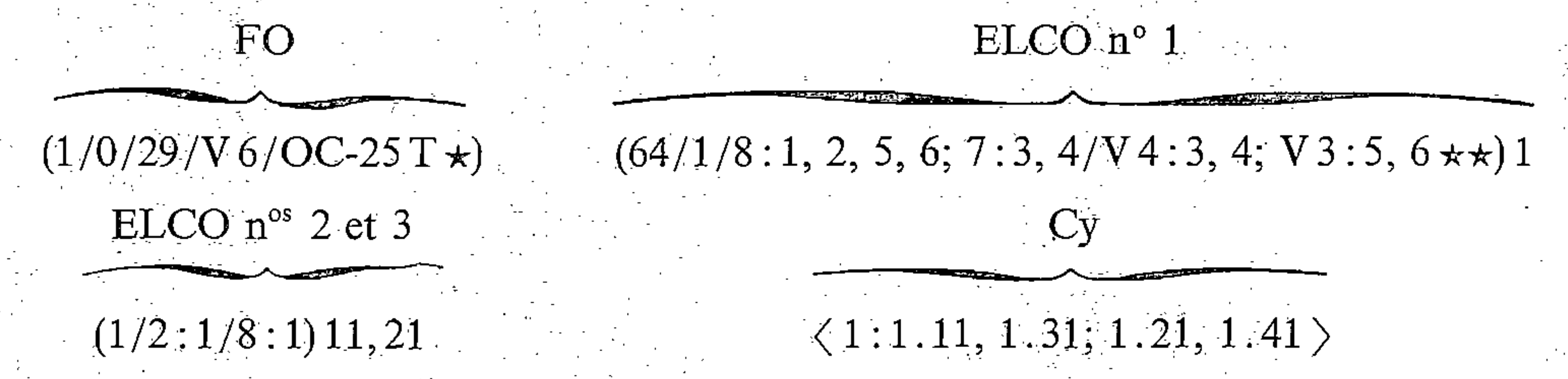
Fig. 2. — Analyse vectorielle de l'énantiomérie de l'exemple de la figure 1.

IV. Intégration du descripteur de stéréochimie dans le descripteur DEL. — Le descripteur DEL d'un composé est obtenu par la concaténation des descripteurs du foyer, des différents ELCO et de cyclisation. Le DEL étant de structure modulaire, le descripteur de stéréochimie (DST) prendra place dans le descripteur d'ELCO du stéréocentre, et ce, à la suite de descripteurs du topochromatisme. Il prendra la forme

... /OC	—25	T :	1/...
descripteur de forme (polytopisme)	signature de la diastéréo-isomérie	signature de la chiralité	indice de position du stéréocentre dans l'ELCO (si nécessaire),

Lorsqu'un stéréocentre complexe est de configuration achirale, le champ réservé à la signature de chiralité est occupé par le symbole : N.

Le DEL du composé de la figure 1 sera donc



FO: (1/0/29/V 6/OC-25 T ★)

ELCO n° 1: (64/1/8 : 1, 2, 5, 6; 7 : 3, 4/V 4 : 3, 4; V 3 : 5, 6 ★★) 1

ELCO n°s 2 et 3: (1/2 : 1/8 : 1) 11, 21

Cy: ⟨ 1 : 1.11, 1.31; 1.21, 1.41 ⟩

Ces extensions de la fonction d'ordonnance permettent un traitement DARC biunivoque des différents cas connus y compris ceux de l'hélicité [6] délicats à traiter par le formalisme IUPAC.

(*) Remise le 2 juin 1980.

[1] (*a*) J. E. Dubois, M. J. Alliot et H. Viellard, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1412; (*b*) J. E. Dubois, M. J. Alliot et A. Panaye, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 224; (*c*) J. E. Dubois et M. J. Cojan-Alliot, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 13; (*d*) J. E. Dubois, A. Panaye et M. J. Cojan-Alliot, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 353; (*e*) J. E. Dubois, A. Panaye et P. Cayzergues, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 429.

[2] J. E. DUBOIS et A. PANAYE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2100.

[3] Rappelons les définitions de l'IUPAC suivantes : *Énantiomérie*, relation qui lie un stéréoenvironnement à son image spéculaire non superposable. *Diastéréoisomérie*, relation qui lie deux stéréoenvironnements qui ne sont pas énantiomères.

[4] *Inorganic Chemistry*, PURCELL et KOTZ, éd., W. B. Saunders Company, 1977, p. 593.

[5] J. E. DUBOIS, *Ordered Chromatic Graph and Limited Environment Concept*, dans *Chemical Applications of Graph Theory*, A. T. BALABAN, éd., Academic Press, London, 1976.

[6] *Inorganic Chemistry*, 9, 1970, p. 1.

1, *rue Guy-de-la-Brosse*, 75005 *Paris*.

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Préparation d'esters benzyliques avec catalyse par transfert de phase.* Note (*) de **Gérard Lhommet, Marie-Geneviève Richaud** et **Pierre Maitte,** présentée par Henri Normant.

Nous décrivons en particulier la préparation d'esters benzyliques dérivés des acides malonique, cyanacétique, glyoxalique, aromatiques et α-éthyléniques.

We describe the preparation of benzyl esters from malonic, cyanacetic, glyoxalic, aromatic and α-unsaturated acids.

Au cours de nos travaux concernant la synthèse de β-énamino-esters cycliques (I), nous avons étudié l'action des carbanions sur les éthers de lactimes (II) [1].

$(CH_2)_n$ ... N=C–OMe + $^{\ominus}HC(X)(Y)$ ⟶ ⟶ $(CH_2)_n$ ... N(H)–C=CH–CO_2Et

(I) (II)

Nous avons observé que seuls les carbanions stabilisés par *deux systèmes* Π (X et Y = groupes acyle, ester ou nitrile) peuvent réagir [2] : le zincique ou le lithien [3] de l'acétate d'éthyle sont sans action, de même que le phosphonoacétate d'éthyle, bien que la littérature signale de nombreuses réactions avec les magnésiens [4]. Nous avons utilisé des composés maloniques possédant une fonction ester benzylique (III) dont le déblocage par hydrogénolyse est facile [5].

(I) + $CH_2(X)(CO_2-CH_2-Ph)$ ⟶ $(CH_2)_n$ ... N(H)–C=C(X)–CO_2-CH_2-Ph ⟶ (II)

(III)

La préparation des esters benzyliques du type III est par contre délicate : en effet, la faible nucléophilie des ions carboxylate [6] ne permet pas d'obtenir ces esters par réaction de substitution dans les conditions habituelles. Toutefois, la littérature [7] décrit quelques exemples de substitution nucléophile avec catalyse par transfert de phase limités la plupart du temps aux ions acétate selon le schéma :

$$R-CO_2^-K^+ + Ph-CH_2-Br \xrightarrow{N(Bu)_4^+Br^-} R-CO_2-CH_2Ph + KBr.$$

Nous avons pu étendre la réaction non seulement aux dérivés maloniques, mais encore à certains dérivés aromatiques et aux acides α-éthyléniques comme le montre le tableau ci-dessous.

TABLEAU

Acides R−COOH R=	Rdt (%)	F °C	$É_{mmHg}$	R=	Rdt (%)	F °C	$É_{mmHg}$
(1) EtOCO−	quantitatif	–	$116_{0,05}$	(11) (*o*) $HS-C_6H_4-$	79	185	–
(2) $PhCH_2-OCO-$	50	79	–	(12) (*p*) $O_2N-C_6H_4-$	62	83	–
(3) $EtOCOCH_2-$	quantitatif	–	$112_{0,05}$	(13) Furyl−2−	quantitatif	–	$121_{0,05}$
(4) $N\equiv C-CH_2-$	87	–	$110_{0,05}$	(14) Benzo[b]furyl−2−	80	69,5	–
(5) $HOCH_2-$	64	–	$102_{0,05}$	(15) $CH_2=CH-$	96	–	78_1
(6) $CH_3CO(CH_2)_2-$	quantitatif	–	$126_{0,06}$	(16) $CH_3-CH=CH-$	85	–	$104_{0,05}$
(7) $Ph-O(CH_2)_2-$	quantitatif	48	–	(17) $(CH_3)_2C=CH-$	96	–	$104_{0,04}$
(8) Ph−CHOH−	80	85	–	(18) Ph−CH=CH−	96	–	$163_{0,05}$
(9) Ph−	85	–	$122_{0,03}$	(19) $CH_3-(CH=CH)_2-$	90	–	$126_{0,05}$
(10) (*o*) $CH_3-C_6H_4-$	73	–	$140_{0,05}$				

MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL. — On agite vigoureusement une solution aqueuse (5 ml) contenant 2,8 g de potasse (0,05 mole) et 0,1 mole et une solution chloroformique (15 ml) contenant 7,5 ml de bromure de benzyle et 1,63 g de bromure de tétrabutylammonium. On chauffe le mélange à 100°C pendant 6 h [8], décante la phase organique, sèche sur sulfate de sodium, évapore le solvant et distille ou recristallise selon le cas. On part directement du sel de potassium pour la préparation des esters (1) et (3) ([9], [10]).

Cette méthode directe de synthèse permet de préparer aisément des esters benzyliques alors que la littérature rapporte leur préparation par transestérification ou, pour les esters α-éthyléniques, en créant la double liaison à partir d'un ester saturé ayant des groupes partants appropriés, soit en α, soit plus généralement en β. Par exemple,

(1) le cyanocétate de benzyle (11),

$$N\equiv C-CH_2-CO_2Et+Ph-CH_2-OH \xrightarrow[200°C]{\Delta} N\equiv C-CH_2-CO_2-CH_2Ph+EtOH;$$

(2) l'acrylate de benzyle ([12], [13]),

$$CH_3-CH(OAc)-CO_2-CH_2-Ph \xrightarrow{\Delta} AcOH+CH_2=CH-CO_2-CH_2Ph$$

ou

$$X-CH_2-CH_2-CO_2-CH_2-Ph \xrightarrow{PhN(Et)_2} CH_2=CH-CO_2-CH_2-Ph$$

ou bien, par des méthodes de dégradation pour le malonate d'éthyle et de benzyle (14),

$$EtO_2C-CO-CH_2-CO_2-CH_2-Ph \xrightarrow[300°C]{\Delta} EtO_2C-CH_2-CO_2-CH_2-Ph+CO.$$

(*) Remise le 9 juin 1980.

[1] J. P. CÉLÉRIER, E. DELOISY, G. LHOMMET et P. MAITTE, *J. Org. Chem.*, 44, 1979, p. 3089.
[2] T. TSUJIKAWA, Y. NAKAGAWA, K. TSUKAMURA et K. MUSUDA, *Heterocycles*, 6, 1977, p. 261.
[3] H. W. PINNICK et YEONG-HO CHANG, *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 837.
[4] R. G. GLUSHKOV et V. G. GRANIK, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 12, p. 185, Academic Press, New York, 1970.

[5] R. L. AUGUSTINE, *Catalytic Hydrogenation*, p. 136, Marcel Dekker, New York, 1965.
[6] J. MARCH, *Advanced Organic Chemistry*, p. 325, McGraw Hill, Kogakusha Ltd., International Student, éd., Tokyo, 1977.
[7] E. V. DEHMLOW, *Angew. Chem.* (Int. Ed.), 16, 1977, p. 500.
[8] La préparation de l'ester (3), suivie par CPV, montre que la réaction est achevée en 2 h.
[9] ADICKES, BRUNNERT et LÜCKER, *J. Prakt. Chem.*, 130, 1931, p. 169.
[10] R. E. STRUBE, *Organic Synthesis*, 37, p. 34.
[11] H. DAHN et H. HAUTH, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1214.
[12] R. BURNS, D. T. JONES et I. D. HITCHIE, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 400.
[13] C. MOUREU, M. MURAT et L. TAMPIER, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 1267.
[14] Brevet Usines du Rhône DRP 427856; *Beil*, 6, (II), p. 418.

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, place Jussieu, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Sur la mise au point de générateurs d'atmosphères contenant de très faibles pressions partielles de soufre.* Note (*) de **Jean Rasneur** et **Hélène Breuil,** présentée par Jacques Bénard.

Les auteurs décrivent un générateur de très faibles pressions partielles de soufre à haute température qui permet d'abaisser d'au moins trois unités en log P_{S_2} la limite inférieure du domaine d'utilisation jusque-là réalisable par les systèmes précédemment décrits.

The authors describe a generator of very low partial pressure of sulfur at high temperature which enables one to lower the limit of utilisation possible up until now with the preceding systems by at least three units in log P_{S_2}.

Les faibles pressions partielles de soufre sont obtenues à haute température à partir de mélanges gazeux : hydrogène/sulfure d'hydrogène. La connaissance des pressions partielles P_{H_2S}, P_{H_2} et de la constante Kp de l'équilibre $H_2S \rightleftarrows H_2 + 1/2 S_2$ permet de calculer théoriquement la pression de soufre correspondante à une température déterminée.

Plusieurs systèmes de production de mélanges gazeux H_2/H_2S ont été proposés :

— réduction ménagée par l'hydrogène d'un sulfure métallique (nickel, cobalt, titane...) dans un circuit fermé et dosage chimique du H_2S produit [1];

— réalisation de mélanges gazeux H_2/H_2S contrôlés par des manomètres et des débitmètres de précision ([2], [3]);

— production d'une pression connue de H_2S par réaction totale sur du sulfure d'aluminium de la vapeur d'eau provenant d'un mélange H_2/H_2O de composition déterminée. Ce mélange est obtenu par passage d'hydrogène pur ou d'un mélange azote/hydrogène dans un saturateur à vapeur d'eau [4].

Dans cette dernière méthode que nous avons mise au point, la pression de soufre obtenue est mesurée d'une manière continue par l'étude des variations isothermes de la conductivité électrique du sulfure de manganèse pur [5] ou mieux par du sulfure de manganèse dopé par 1 % de vanadium [6].

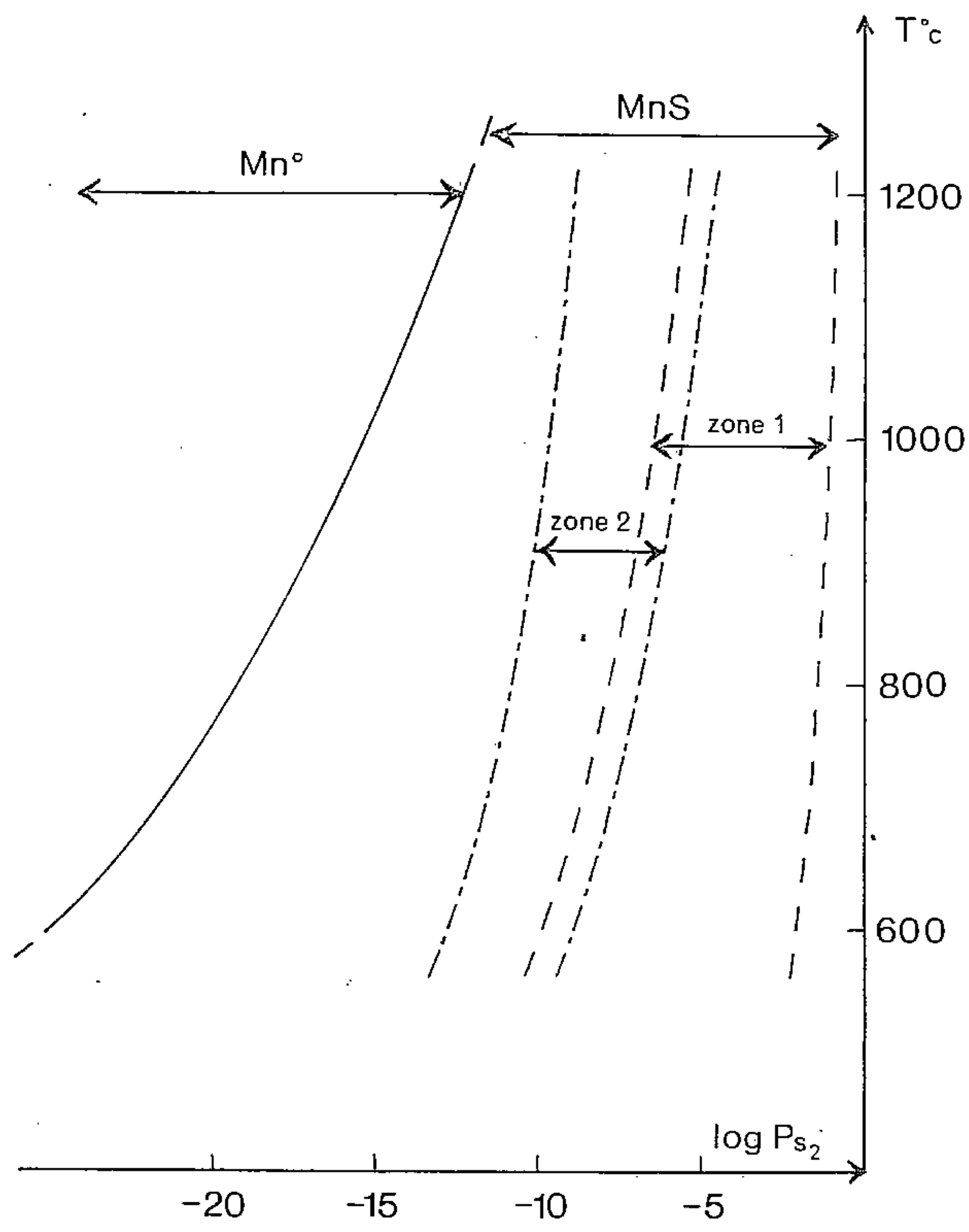
L'expérience montre que le domaine des pressions de soufre ainsi exploré en fonction de la température est limité inférieurement aux environs de $10^{-6,5}$ atm. à 1 000°C et 10^{-10} atm. à 600°C (*fig.*).

Ces mêmes limites inférieures sont sensiblement retrouvées dans les deux premières méthodes (équilibre en circuit fermé d'hydrogène avec un sulfure métallique [1] ou mélange H_2/H_2S réglé par des débitmètres [2] et [3]).

Lors du passage continu d'un mélange H_2/H_2S de composition déterminée, nous attribuons l'existence de cette limite inférieure à la présence de très faibles dépôts de soufre condensés sur les parties froides du tube laboratoire. Ce soufre provient d'expériences antérieures, effectuées dans le même appareil, dans le domaine des pressions de soufre plus élevées (en particulier lors de l'utilisation de H_2S pur).

L'extension de cette méthode à l'étude des sulfures très oxydables (ZrS_2, HfS_2, Y_2S_3, Sc_2S_3...) ([7], [8], [9]) nécessite l'élimination totale des traces d'eau ou d'oxygène contenues dans les gaz vecteurs. Cette purification a été réalisée par l'utilisation d'un tube laboratoire constitué d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'hydrogène et par passage des gaz vecteurs sur du sulfure d'aluminium porté à 1 000°C [7]. Le dosage des pressions de soufre au moyen de la sonde au sulfure de manganèse montre que, dans ces conditions, les limites inférieures du domaine réalisable restent inchangées (*fig.*).

Nous avons cependant réussi à élargir ce domaine vers les plus faibles pressions en utilisant la méthode mise au point par J. Bénard et coll. [1], qui consiste en la mise en équilibre d'hydrogène avec un sulfure métallique. Nous avons choisi le sulfure de fer, FeS, dont les constantes de dissociation sont bien connues en fonction de la température [10] et qui fournit par chauffage entre 600 et 1 000°C dans un mélange 5 % H_2/95 % N_2 ou dans l'hydrogène pur des pressions de soufre et d'hydrogène sulfuré parfaitement déterminées (tableau). Les traces d'eau et d'oxygène sont ici éliminées par de la tournure de magnésium portée à 600°C.



Limites des domaines de pressions de soufre réalisables par les différentes techniques en fonction de la température. Zone 1 : domaine d'utilisation des régulations précédemment décrites ([1] à [4]). Zone 2 : domaine de validité du nouveau générateur vérifié par une sonde au MnS.

Cette méthode nécessite trois fours placés sur un long tube laboratoire sans points froids intermédiaires :

— le premier contenant le magnésium à 600°C;

— le second rempli du mélange Fe/FeS porté à des températures comprises entre 600 et 1 000°C;

— le troisième constituant l'enceinte laboratoire de pression de soufre connue.

La mesure des pressions de soufre est réalisée au moyen de la sonde au MnS dopé à 1 % de vanadium dont les variations isothermes de la conductivité électrique suivent la loi expérimentale $\sigma = \sigma_0 P_{S_2}^{1/4,8}$ ([5], [6]). A 1 000°C cette loi est ainsi vérifiée jusqu'à $10^{-9,5}$ atm. La limite inférieure du domaine des pressions de soufre est donc abaissée de trois unités en log P_{S_2}.

Au-delà de cette valeur, la loi $\sigma = \sigma_0 P_{S_2}^{1/4,8}$ n'est plus vérifiée par suite de l'apparition d'une transition $n-p$ dans le mécanisme de semi-conduction du MnS dans le domaine des très faibles pressions de soufre, proches de sa réduction [11].

TABLEAU

Pressions de soufre et de H_2S réalisées par l'équilibre $1/2\ S_2 + Fe \rightleftarrows FeS$ en fonction de la température dans l'hydrogène pur ou dans un mélange 5 % H_2-95 % N_2.

Température du mélange Fe/FeS (°C)	Pression de soufre d'équilibre (atm.)	Pression de H_2S sous H_2 pur (atm.)	Pression de H_2S sous 5 % H_2/95 % N_2 (atm.)
600	$10^{-11,35}$	$10^{-2,84}$	$10^{-4,14}$
700	$10^{-9,58}$	$10^{-2,51}$	$10^{-3,81}$
800	$10^{-8,15}$	$10^{-2,24}$	$10^{-3,54}$
900	$10^{-6,96}$	$10^{-2,02}$	$10^{-3,32}$
1 000	$10^{-5,95}$	$10^{-1,83}$	$10^{-3,13}$

La mesure précise des pressions de soufre est donc limitée à cette valeur à 1 000°C et seule une estimation est possible au-delà. Pour les températures inférieures à 1 000°C, le domaine de validité du générateur de très basses pressions de soufre est calculé à partir de cette valeur limite vérifiée à 1 000°C.

Cependant, ce générateur ne permet pas de réaliser de fortes pressions de soufre. Ainsi, à 1 000°C, $10^{-5,5}$ atm. représente une limite supérieure (*fig.*).

Pour une exploration complète du domaine des pressions de soufre à partir de H_2S pur, les deux procédés décrits doivent être successivement mis en œuvre dans l'échelle des pressions décroissantes (*fig.*).

Cette méthode s'applique à l'étude à haute température de tous les sulfures métalliques qu'ils soient peu ou très oxydables.

(*) Remise le 16 juin 1980; acceptée le 23 juin 1980.

[1] M. Laffitte et J. Bénard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 518. M. Laffitte et J. Bénard, *XVIe Congrès intern. chimie pure et appliquée*, SEDES, Paris, 1957, p. 193. Y. Jeannin et J. Bénard, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 614. Y. Jeannin et J. Bénard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2875. M. Laffitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1223.

[2] E. T. Turkdogan, *Trans. A.I.M.E.*, 242, 1968, p. 1665.

[3] H. I. Kaplan et W. L. Worrel, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, Le Roy Eyring et M. O'Keeffe, éd., North-Holland Publish Co., Amsterdam-London, 1970, p. 561.

[4] J. P. Delmaire et H. Le Brusq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 879.

[5] H. Le Brusq, J. P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1034.

[6] J. Rasneur et D. Carton, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 405.

[7] J. Rasneur, C. Cauchemont et F. Marion, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, 14, 1977, p. 267.

[8] J. Rasneur et C. Cauchemont, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 589.

[9] J. Rasneur et F. Marion, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 185.

[10] J. P. Delmaire, *Thèse*, Amiens, 1972.

[11] J. Rasneur et N. Dherbomez, *Comptes rendus*, 291, série C, 1980 (à paraître).

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R., Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu*, 80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Influence de la dissolution du titane sur la réduction des ions H^+ dans des solutions chlorurées acides.* Note (*) de **Adrien Caprani, Jean-Pierre Frayret, Jean-Claude Lestrade** et **Robert Pointeau,** présentée par Gaston Charlot.

On montre que la polarisation cathodique du titane dans des solutions chlorurées acides a pour conséquence la manifestation de deux processus simultanés : la réduction des ions H^+ et la dissolution du métal. La coexistence de ces deux phénomènes est illustrée principalement par un diagramme d'impédance électrochimique constitué de deux arcs : un arc capacitif et un arc inductif. Cette étude établit l'existence d'états stationnaires multiples pour la dissolution du titane en activité.

Two simultaneous processes occur during the cathodic polarization of titanium in acidic chloride solutions: the reduction of H^+ ions and the dissolution of the metal. This is shown, mainly, by an electrochemical impedance diagram which consists in a capacitive and an inductive loop. This work also shows the existence of multi-steady states for the dissolution of titanium.

Dans les études sur le comportement cathodique du titane dans différents milieux acides, notamment dans H_2SO_4 ([1], [2]), le courant mesuré, stationnaire ou non, est généralement attribué à la seule réaction de réduction des ions H^+, conduisant à un dégagement d'hydrogène gazeux (R.D.H.).

Nous nous proposons, au moyen du tracé des courbes stationnaires courant-potentiel (I, E) et de la mesure de l'impédance électrochimique, de montrer que le phénomène est plus complexe dans le cas de solutions chlorurées acides exemptes d'oxygène, pour lesquelles il n'existe, à notre connaissance, aucune étude du même type.

L'électrode de titane (T_{40}, origine « Ugine-Kuhlmann ») est un disque tournant de 5 mm de diamètre, polarisée cathodiquement dans des solutions HCl 2 et 4 $M.l^{-1}$ et (HCl 2 $M.l^{-1}$ + NaCl 1 $M.l^{-1}$) désaérées à l'argon U et maintenues à 21°C. L'anode est une grille de platine séparée du compartiment cathodique par un verre fritté pour empêcher une éventuelle pollution. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel, à double compartiment, saturée en KCl (E.C.S.). Tous les essais sont effectués à une vitesse fixée arbitrairement à 1 000 $tr.mn^{-1}$ car aux courants élevés mesurés, nous n'avons pas observé de modification notable quand la vitesse de rotation varie. Après polissage jusqu'au papier 600 et immersion dans l'électrolyte, le titane est porté à un potentiel mesuré de −800 mV/E.C.S. Après obtention du courant stationnaire (atteint parfois après 48 h), l'étude est poursuivie point par point jusqu'au voisinage du potentiel de corrosion.

Les courbes stationnaires (I, E), corrigées de la chute ohmique, présentent en coordonnées semi-logarithmiques une allure linéaire. A titre d'exemple nous donnons sur la figure 1 la courbe stationnaire cathodique relative à la solution HCl 2 $M.l^{-1}$. Nous avons également rappelé sur cette figure la courbe de polarisation stationnaire anodique [3]. On constate ainsi l'existence, au voisinage du potentiel de corrosion, de deux courants stationnaires l'un anodique l'autre cathodique, pour un même potentiel vrai de l'interface. Il importe de mentionner le caractère exceptionnel de ce résultat; c'est en effet la première fois, compte tenu des indications que nous possédons, qu'un tel comportement est observé en corrosion métallique.

Les diagrammes d'impédance électrochimique, relevés dans la gamme de fréquence (10^{-2} Hz, 10 kHz) présentent pour l'ensemble des concentrations et des potentiels la même allure. Ils sont constitués d'un arc capacitif (haute fréquence) et d'un arc inductif (basse fréquence). La simulation de ces diagrammes par deux constantes de temps est satisfaisante.

A titre d'exemple nous donnons sur la figure 2 pour HCl 4 M.l^{-1}, le diagramme expérimental dans le plan complexe, le schéma électrique équivalent dont l'impédance est

$$Z = R_e + \frac{1}{j\omega C_d + 1/R_t + 1/(R + j\omega L)}$$

et le diagramme ajusté par cette expression [4].

En supposant tout d'abord que le courant cathodique mesuré correspond à la seule réduction du proton, nous allons tenter d'interpréter nos résultats dans le cadre des

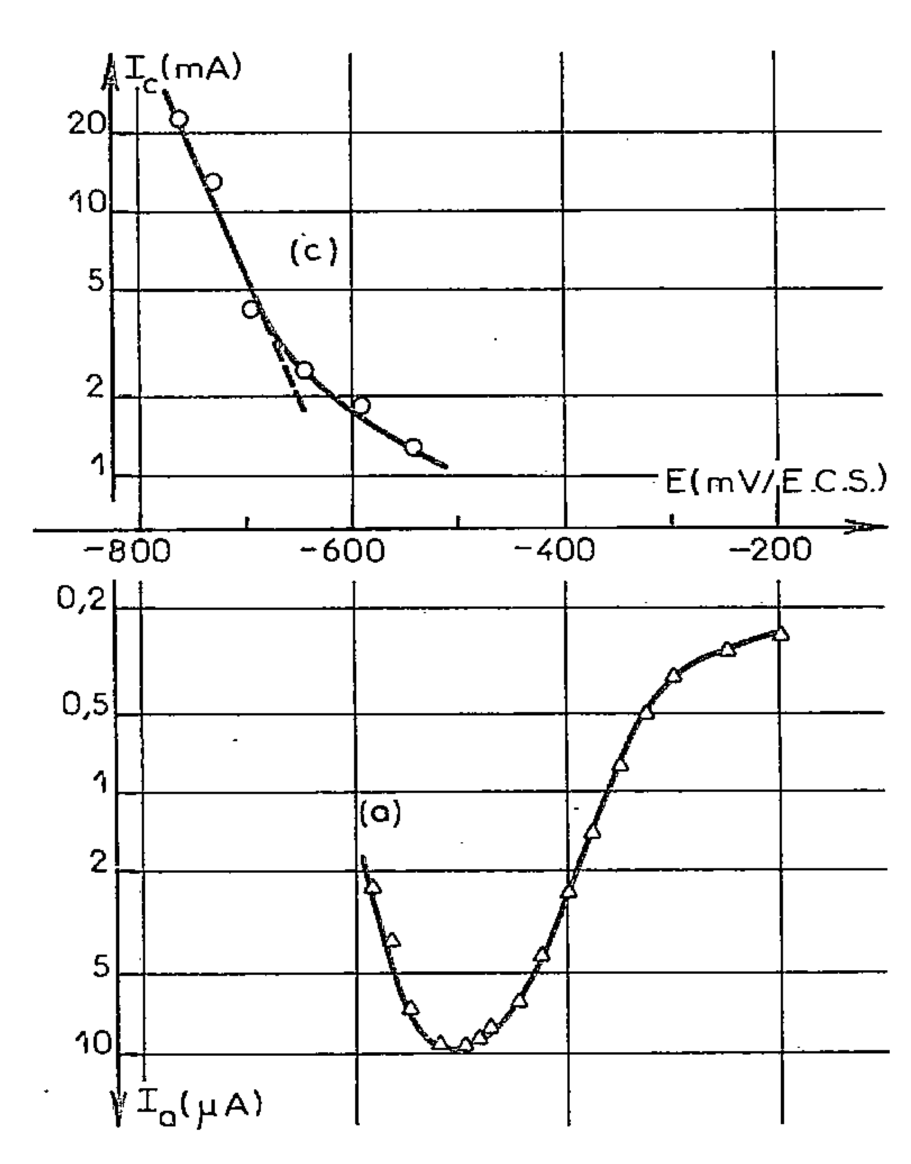


Fig. 1. – Courbes stationnaires (I, E), anodique (*a*) et cathodique (*c*), pour HCl 2 M.l^{-1}. E est corrigé pour la chute ohmique.

mécanismes classiques proposés pour la réaction de dégagement de l'hydrogène et en supposant, de plus, que les conditions d'adsorption à l'interface satisfont à l'isotherme de Langmuir. Les deux mécanismes classiques [5] à considérer sont les suivants :

$$\left.\begin{cases} H^+ + e^- \rightarrow H_{ads} \\ H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2 \end{cases}\right\} \text{mécanisme de Volmer-Horiuti,}$$

$$\left.\begin{cases} H^+ + e^- \rightarrow H_{ads} \\ H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2 \end{cases}\right\} \text{mécanisme de Volmer-Tafel.}$$

Avec nos mesures, l'obtention d'une droite de Tafel expérimentale (cf. *fig.* 1 *c*) implique que l'une des deux étapes électrochimiques du premier mécanisme ou l'étape électrochimique du second soit déterminante. La pente de la droite fournit alors l'exposant de Tafel de l'étape électrochimique déterminante (0,0219 mV^{-1} pour la figure 1 *c*). Quant au produit $R_t . I$ qui, d'une manière générale, fournit la moyenne arithmétique de l'ensemble des exposants de Tafel d'un mécanisme, pondérée sur les différents chemins ([3], [6]), il doit s'identifier à $1/a$ dans le cas du second mécanisme et à $2/(a+b)$ dans le cas du premier (*a* et *b* désignant les exposants de Tafel des réactions de Volmer et Horiuti respectivement). On trouve

expérimentalement pour le produit $R_t.I$ une valeur constante de 100 mV dans tout le domaine de potentiel étudié. Cette valeur conduit soit à $a=0{,}01\ mV^{-1}$, soit à $a+b=0{,}02\ mV^{-1}$. On constate que la première possibilité est incompatible avec la valeur de a tirée de la pente de la courbe I (E) stationnaire. Il semble en être de même pour la deuxième possibilité; en effet la confrontation avec les données tirées des mesures stationnaires impliquent que l'un des deux coefficients de Tafel du mécanisme de Volmer-Horiuti soit voisin de zéro et même légèrement négatif.

Compte tenu de ces contradictions, il est inutile de vouloir relier l'existence de l'arc inductif du diagramme d'impédance à la relaxation de H_{ads}. Signalons cependant qu'un tel arc n'a

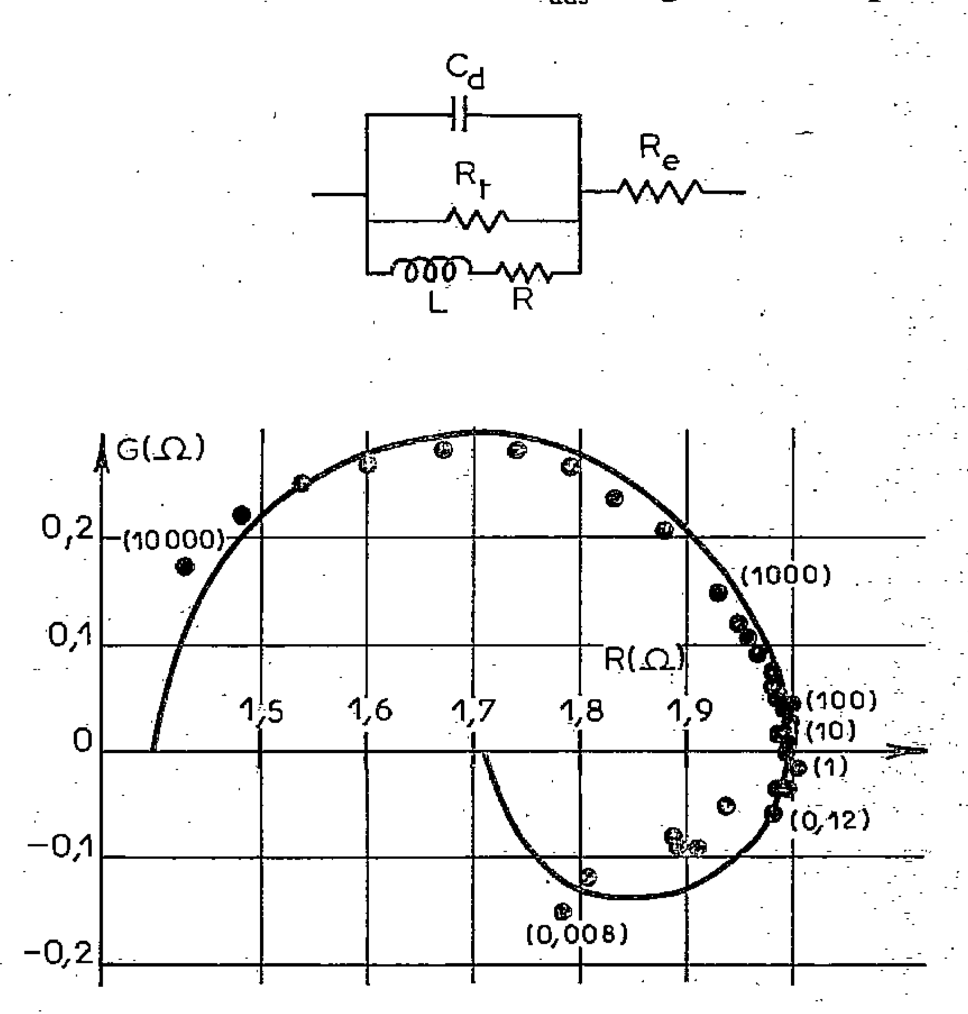


Fig. 2. — Diagramme d'impédance (R-jG) pour HCl 4 M.l^{-1}. E (mesuré) = −800 mV/E.C.S., E (corrigé) = −569 mV/E.C.S. I = 166 mA, R_tI = 102 mV. La courbe en trait plein correspond à l'impédance du circuit équivalent représenté en haut, avec R_e = 1,39 Ω (résistance d'électrolyte), R_t = 0,594 Ω (résistance de transfert), R = 0,708 Ω, C_d = 79,6 μF (capacité de double couche) et L = 10,2 H. Les nombres entre parenthèses sur la figure sont les fréquences en hertz.

jamais été observé expérimentalement pour la réaction de dégagement de l'hydrogène non seulement avec le titane mais également avec d'autres métaux ([7], [8]), bien que théoriquement la relaxation de H_{ads} doive nécessairement conduire à une constante de temps, capacitive ou inductive [5].

Par contre, on peut avancer des raisons mécanistiques aux contradictions observées, par exemple l'existence d'un mécanisme de dégagement de l'hydrogène différent de ceux considérés ou encore la coexistence d'un mécanisme autre que celui de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Or nous avons effectivement mis en évidence en dosant le titane par spectrophotométrie d'adsorption atomique, la coexistence d'une dissolution du métal. Celle-ci, bien que ne représentant que quelques pour-cent du courant global, est cependant supérieure à celle observée au même potentiel vrai dans des conditions d'obtention d'un courant global anodique. Même si le processus anodique qui met en jeu un certain nombre d'espèces intermédiaires adsorbées ([3], [6]) peut contribuer à l'existence de la boucle inductive du diagramme d'impédance, il ne peut toutefois de par son poids expliquer les contradictions observées dans la détermination des coefficients de Tafel (mesures stationnaires et d'impédance). Il en résulte que la réaction de dégagement de l'hydrogène en

milieu chloruré acide ne peut être décrite par les mécanismes classiques. L'intervention de deux types d'adsorbats hydrogénés, dont l'existence a déjà été établie en milieu sulfurique pour le titane [2] et d'autres métaux [9], pourrait alors être prise en considération.

En résumé, notre étude montre un comportement singulier du titane en milieu chloruré acide, au voisinage du potentiel de corrosion. Ce comportement se caractérise par l'existence de deux états stationnaires, l'un anodique, l'autre cathodique, par la persistance dans le domaine cathodique d'une forte dissolution anodique et par la présence dans ce même domaine d'une constante de temps inductive dans le diagramme d'impédance.

(*) Remise le 30 juin 1980.

[1] N. T. THOMAS et KEN NOBE, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 1798.
[2] A. CAPRANI, I. EPELBOIN et Ph. MOREL, *J. Less Common Metals*, 69, 1980, p. 37.
[3] A. CAPRANI et J.-P. FRAYRET, *Electrochim. Acta*, 34, 1979, p. 835.
[4] J. P. BADIALI, H. CACHET, A. CYROT et J.-C. LESTRADE, *J. Chem. Soc.*, 69, 1973, p. 1339.
[5] H. GERISHER et W. MEHL, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 1049.
[6] J.-P. FRAYRET, *Thèse d'État*, Nantes, 1979.
[7] I. EPELBOIN, Ph. MOREL et H. TAKENOUTI, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 115.
[8] I. EPELBOIN, Ph. MOREL et H. TAKENOUTI, 1er *Congrès intern.* « *L'hydrogène dans les métaux* », Paris, 1972, p. 237.
[9] A. CAPRANI et Ph. MOREL, *J. Appl. Electrochem.*, 7, 1977, p. 65.

A. C. et J.-C. L. : *Physique des Liquides et Electrochimie, GR* 4 *du C.N.R.S., Université Pierre-et-Marie-Curie*, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05;
J.-P. F. et R. P. : *Laboratoire d'Énergétique de l'E.N.S.M.*, 1, *rue de la Noë*, 44072 *Nantes Cedex*.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Contribution à l'étude du système LiCl-VCl_2 : synthèse et étude radiocristallographique du chlorure double Li_2VCl_4.* Note (*) de **Christian Cros, Lahousine Hanebali** et **Tadeusz Machej**, transmise par Paul Hagenmuller.

Un nouveau chlorure double de formule Li_2VCl_4 a été synthétisé par réaction à 600°C pendant 100 h de quantités stœchiométriques des deux chlorures LiCl et VCl_2. L'étude radiocristallographique montre que cette phase possède une symétrie cubique avec le paramètre $a = 10{,}377$ Å. Les résultats obtenus sont compatibles avec une structure de type spinelle inverse. Li_2VCl_4 est le premier chlorospinelle connu pour lequel le dichlorure de départ comporte un empilement anionique hexagonal compact.

A new double chloride of formula Li_2VCl_4 has been synthesized by a 100 hour reaction at 600°C, of stoichiometric amounts of the chlorides LiCl and VCl_2. X-ray diffraction investigations show that it has a cubic symmetry with a lattice parameter $a = 10.377$ Å and are consistent with an inverse spinel structure. Li_2VCl_4 is so far the first chloride type spinel corresponding to a starting dichloride with a h. c. arrangement of the chlorine sublattice.

Le chlorure de vanadium VCl_2 est caractérisé par une structure lamellaire de type CdI_2 comportant des couches d'octaèdres à arêtes communes ([1], [2]). Par réaction avec les halogénures alcalins ACl (avec A = K, Rb et Cs), il donne naissance à un seul type de composés définis de formule générale $AVCl_3$, dont la structure est isotype de celle de $CsNiCl_3$, caractérisée par des chaînes infinies d'octaèdres chlorés à faces communes ([3] à [7]). Aucune phase n'avait été signalée antérieurement en revanche dans les systèmes ACl-VCl_2 avec A = Li et Na ([3], [5]).

Des études récentes avaient montré que des composés définis de formule Li_2MCl_4 et de structure spinelle existaient dans les systèmes LiCl-MCl_2 avec M = Mg, Mn, Fe, Cd ([8], [9]). A la lumière de ces résultats et dans le cadre de recherches que nous poursuivons depuis plusieurs années sur les halogénures simples ou complexes du vanadium +II, il nous a paru judicieux d'étudier de manière approfondie le système LiCl-VCl_2 [10]. Cette Note décrit les résultats que nous avons obtenus pour un rapport molaire LiCl/VCl_2 égal à 2.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Produits de départ.* Le chlorure de lithium utilisé est un produit commercial de pureté supérieure à 99 %. Il est soigneusement desséché sous vide à 200°C avant emploi. Le dichlorure VCl_2 est préparé par dismutation à haute température du trichlorure VCl_3 [11]. Il se présente sous forme de paillettes de couleur verte; l'étude analytique montre que sa pureté est très proche de 99 %.

Technique d'élaboration. — Des quantités stœchiométriques des chlorures LiCl et VCl_2 sont pesées en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec, finement broyées et intimement mélangées. Les mélanges réactionnels sont placés dans des tubes de quartz qui sont ensuite scellés sous pression réduite d'argon (250 Torr à 25°C). La température est progressivement portée à 600°C et maintenue constante pendant 100 h environ. La vitesse de refroidissement est de 100°/h. Le produit de réaction est récupéré en boîte à gants et finement broyé. Il se présente sous forme de poudre vert-jaune. Exposé à l'air il devient rapidement déliquescent, mais aucune hydrolyse ne se manifeste dans l'atmosphère de la boîte à gants.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Des spectres Debye-Scherrer ont été obtenus en utilisant le rayonnement K_α du cuivre, les échantillons étant placés dans des capillaires en verre de Lindemann. Des diffractogrammes ont également été enregistrés, grâce à une chambre spécialement conçue pour l'étude d'échantillons hygroscopiques.

Toutes les raies observées dans les diagrammes de diffraction X ont pu être indexées dans un seul système de symétrie cubique, résultat qui implique la présence d'une seule phase correspondant à la formule Li_2VCl_4. Le paramètre cristallin, affiné par la méthode des

moindres carrés, est $a = 10{,}377 \pm 0{,}005$ Å. Les indices de raies observées sont compatibles avec le groupe d'espace $Fd3m$ caractéristique en particulier, d'une structure de type spinelle [12]. La masse spécifique expérimentale, $\rho_{exp.} = 2{,}406 \pm 0{,}05$ g/cm³ est en bon accord avec la valeur calculée pour un nombre de motifs par maille égal à 8 : $\rho_{calc.} = 2{,}456$ g/cm³. Les valeurs des distances réticulaires, de l'intensité et de l'indexation des raies observées sont reportées au tableau.

TABLEAU

Diagramme de diffraction X de la phase Li_2VCl_4

h k l	d_{obs} (Å)	I_{obs}	d_{calc} (Å)	I_{calc}
1 1 1	5,99	29	5,991 0	33,4
3 1 1	5,129	12	5,128 7	14,4
2 2 2	2,995	40	2,995 5	46
4 0 0	2,595	100	2,594 2	100
3 3 1	2,376	5 ([a])	2,380 6	0,8
5 1 1, 3 3 3	1,997	10	1,997 0	12,2
4 4 0	1,835	50	1,834 4	65,3
5 3 1	1,754	5	1,754 0	6,2
6 2 2	1,563	12	1,564 3	10,7
4 4 4	1,497	12	1,497 7	18
7 1 1, 5 5 1	1,452	5	1,453 0	4,4
7 3 1, 5 5 3	1,351	1	1,350 9	3
8 0 0	1,297	11	1,297 1	9
6 6 2	1,191	5 ([a])	1,190 3	4,3
8 4 0	1,161	11	1,160 2	22,3
9 1 1, 7 5 3	1,139	5 ([a])	1,139 0	2
9 3 1	1,086	5 ([a])	1,087 8	2,9
8 4 4	1,058	10	1,059 1	19,9
9 5 1, 7 7 3	1,001	20 ([a])	1,003 2	5,3
9 5 3	0,967 1	10 ([a])	0,967 6	2,7
8 8 0	0,917 1	20 ([a])	0,917 2	9
11 3 1, 9 7 1, 9 5 5	0,906 2	10 ([a])	0,906 6	4,1
10 6 2	0,877 3	10 ([a])	0,877 0	7
12 0 0, 8 8 4	0,864 4	30 ([a])	0,864 7	22,5
11 5 3, 9 7 5	0,832 9	5 ([a])	0,833 5	2,9
12 4 0	0,820 3	10 ([a])	0,820 4	25,6
11 7 1, 11 5 1, 9 9 3	0,793 5	10 ([a])	0,793 5	11,8
12 4 4	0,782 2	20 ([a])	0,782 2	46,7
11 7 3, 9 7 7	0,776 3	10 ([a])	0,775 6	19,9

([a]) Valeurs observées sur diagramme de Debye-Scherrer; les autres valeurs ont été mesurées sur diffractogramme.

Une comparaison entre les spectres de diffraction X de la phase Li_2VCl_4 et ceux des phases Li_2MCl_4 (M = Mg, Mn, Fe, Cd) antérieurement étudiées, montre qu'il existe entre eux une analogie profonde. Van Loon et de Jong [8] ont attribué aux phases Li_2MCl_4 une structure de type spinelle inverse correspondant à la formulation Li [LiM] Cl_4. La moitié des ions Li^+ occupe 1/8 des sites tétraédriques d'appellation 8 (*a*) du groupe $Fd3m$ (origine en $\bar{3}m$); l'autre moitié, ainsi que les ions M^{2+}, occupent statistiquement la moitié des sites octaédriques. Les ions Cl^- forment un empilement cubique à faces centrées. Sur la base d'une telle hypothèse, nous avons effectué un calcul de l'intensité des raies observées pour la phase Li_2VCl_4. Les résultats obtenus en prenant pour coordonnée réduite *x* de l'ion Cl^- en

sites 32 (*e*) la valeur 0,256 4 choisie par les auteurs antérieurs [8], sont reportés au tableau. On constate qu'il existe un bon accord entre intensités calculées et observées des raies de diffraction, ce qui confirme le caractère inverse du chlorospinelle étudié.

Le paramètre cristallin de Li_2VCl_4 est voisin de ceux des phases Li_2MCl_4 antérieurement signalées et plus particulièrement de celui de Li_2FeCl_4 : $a \simeq 10,40$ Å ([8], [9]). Ce résultat implique, comme nous l'avons antérieurement remarqué, que le rayon ionique du vanadium +II est proche de celui du fer +II [10].

Le chlorure double Li_2VCl_4 comporte donc une évidente analogie avec ses homologues Li_2MgCl_4, Li_2MnCl_4, Li_2FeCl_4 et Li_2CdCl_4. Il s'en différencie toutefois par le fait que le dichlorure de départ VCl_2 comporte un empilement anionique de type hexagonal compact de non cubique à faces centrées.

(*) Remise le 23 juin 1980.

[1] R. W. G. WICKOFF, *Crystal Structures*, 1, Interscience Publishers, New York, 1964, p. 266.
[2] R. COLTON et J. H. CANTERFORD, *Halides of the First Row Transition Metals*, Whiley Interscience, London, chap. 2-9, 1969.
[3] H. J. SEIFERT et P. EHRLICH, *Zeits Anorg. Allg. Chem.*, 308, 1961, p. 92.
[4] I. E. GREY et P. W. SMITH, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1525.
[5] M. NIEL, *Thèse de Doctorat d'État*, Univ. Bordeaux-I, 1977.
[6] M. NIEL, C. CROS, G. LE FLEM et M. POUCHARD, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1093.
[7] M. NIEL, C. CROS, M. VLASSE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 827.
[8] C. J. J. VAN LOON et J. DE JONG, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 2549.
[9] H. D. LUTZ, W. SCHIMDT et H. HAEUSELER, *Zeits Anorg. Allg. Chem.*, 453, 1979, p. 121.
[10] C. CROS, *Rev. Inorg. Chem.*, 1, 1979, p. 163.
[11] F. EPHRAIM et E. AMMAN, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1933, p. 1273.
[12] *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. 1, Kynoch Press, Birmingham, 1952, p. 341.

C. C. et L. H. : *Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I*, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex;*

T. M. : *Institut de Catalyse et de Chimie des Surfaces, Académie des Sciences de Pologne, Ul. Niezapominajek*, 30-329 *Cracovie, Pologne.*

CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Sur la synthèse d'esters β-alléniques.* Note (*) de **Jacques Grimaldi** et **Antoine Cormons**, présentée par Henri Normant.

Les esters β-alléniques sont préparés directement à partir des acides correspondants; la méthode de synthèse est classique (H_2SO_4 en milieu méthanolique), mais elle a l'avantage d'être rapide et d'un rendement élevé, ce qui ne semble pas être toujours le cas avec d'autres méthodes.

β-allenic esters are directly prepared from β-allenic acids using a methanolic solution of H_2SO_4. *This fast classical method offers very high yields for this demanding preparation.*

La synthèse des esters α-alléniques a fait l'objet de nombreux travaux [1], par contre ces derniers sont plus rares dans le cas des esters β-alléniques [2], on relève cependant la méthode de synthèse, décrite notamment par Crandall et Tindell, qui consiste à traiter des alcools propargyliques par un orthocarboxylate d'éthyle [3], et plus récemment celle qui consiste à faire réagir un énolate cuivreux sur divers systèmes propargyliques [4].

Il faut noter que parmi toutes les synthèses d'esters α-alléniques, rares sont celles qui utilisent l'acide correspondant comme substrat de départ [5], et qu'en ce qui concerne les esters β-alléniques, la littérature ne semble pas jusqu'à présent avoir mentionné cette façon de procéder.

Dans le cadre d'une étude de composés β-alléniques [6], il nous a semblé intéressant de préparer des esters β-alléniques directement à partir d'acides β-alléniques **1** dont la synthèse est aisée [7].

Parmi les moyens utilisés, l'action du diazométhane sur les acides **1** ne nous a pas donné le rendement escompté, l'action de $BF_3, 2\,H_2O$ ou éthérate dans le méthanol [8] nous a conduit lorsque le système allénique est bisubstitué en bout de chaîne (R_1 et R_2 = groupements alkyle) à des δ-lactones β-éthyléniques par suite d'une cyclisation intramoléculaire [6 *a*], finalement, nous avons obtenu les esters β-alléniques **2** aisément et avec un rendement d'environ 90 % en traitant, de façon classique, par une solution d'acide sulfurique (2 %) dans le méthanol [5 *c*] (ou l'éthanol suivant l'ester désiré) les acides **1**.

$$(R_1)(R_2)C=C=CH-C(CH_3)_2-C(=O)OH \xrightarrow[R_3OH]{H_2SO_4} (R_1)(R_2)C=C=CH-C(CH_3)_2-C(=O)OR_3$$

avec

2 a $R_1=H$, $R_2=R_3=CH_3$; **2 b** $R_1=R_2=R_3=CH_3$;

2 c $R_1=C_2H_5$, $R_2=R_3=CH_3$; **2 d** $R_1-R_2=-(CH_2)_5-$, $R_3=CH_3$;

2 e $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=C_2H_5$.

Ce sont des produits stables dont l'état de pureté peut être vérifié par CPV (colonne « Reoplex » à 15 % sur « Chromosorb P », chauffée à 90°C). Leur identification repose sur l'étude de leurs données spectroscopiques (infrarouge et RMN).

En infrarouge, on note surtout la présence de la bande d'absorption caractéristique d'un système allénique vers 1 970 cm^{-1}, celle due à la vibration de valence $\nu_{C=O}$ vers 1 730 cm^{-1} et deux fortes absorptions vers 1 260 et 1 130 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations de valence ν_{C-O} et ν_{O-CH_3}.

TABLEAU

$$R_1R_2C{=}C{=}\overset{(b)}{C}H-\underset{(a)}{C}(CH_3)_2-C(=O)-O-R_3$$

	$H_{(a)}$	$H_{(b)}$	$H_{(c)}$	$H_{(d)}$
$R_1=H_{(e)}$, $R_2=CH_{3\,(d)}$ $R_3=CH_{3\,(c)}$ **2a**	Singulet à 1,29	Avec $H_{(e)}$: multiplet à 5,33	Singulet à 3,71	Doublet dédoublé à 1,73 $J_{bd}=4{,}0$ $J_{cd}=5{,}5$
$R_1=R_2=CH_{3\,(d)}$ $R_3=CH_{3\,(c)}$ **2b**	Singulet à 1,23	Septuplet à 5,14 $J_{db}=3{,}0$	Singulet à 3,67	Doublet à 1,71 $J_{bd}=3{,}0$
$R_1=CH_{3\,(d)}$ $R_2=CH_{2\,(e)}-CH_{3(e')}$ $R_3=CH_{3\,(c)}$ **2c**	Singulet à 1,22	Sextuplet à 5,25 $J_{db}=J_{eb}=3{,}0$	Singulet à 3,66	Doublet à 1,72 $J_{bd}=3{,}0$
	($H_{(e)}$: quadruplet dédoublé à 1,97; $J_{be}=3{,}0$; $J_{e'e}=7{,}2$ $H_{(e')}$: triplet à 0,98)			
$R_1-R_2=-(CH_2)_{\overline{5}\,(d)}$ $R_3=CH_{3\,(c)}$ **2d**	Singulet à 1,24	Quintuplet à 5,12 $J_{db}=2{,}0$	Singulet à 3,63	2 massifs entre 1,36 et 2,36
$R_1=CH_{3\,(d)}$ $R_2=CH_{2\,(e)}-CH_{3(e')}$ $R_3=CH_{2\,(c)}-CH_{3(c')}$ **2e**	Singulet à 1,24	Sextuplet à 5,29 $J_{db}=J_{eb}=3{,}0$	Quadruplet à 4,12 $J_{c'c}=7{,}2$ ($H_{c'}$: triplet à 1,22)	Doublet à 1,72 $J_{bd}=3{,}0$

($H_{(e)}$ quadruplet dédoublé à 1,98, $J_{e'e}=7{,}5$, $J_{be}=3{,}0$
$H_{(e)}$ triplet à 0,99).

Les intensités intégrées sont en accord avec la structure proposée.

Le tableau résume les données RMN (les déplacements chimiques δ par rapport au TMS sont exprimés en parties par million, les constantes de couplage J en hertz, CCl_4 est utilisé comme solvant).

Nous venons de décrire une synthèse d'esters β-alléniques **2** qui a l'avantage d'être simple, rapide, relativement peu onéreuse et d'un rendement élevé, ce qui ne semble pas être toujours le cas avec d'autres méthodes lorsqu'on utilise les acides β-alléniques **1** comme précurseurs.

(*) Remise le 23 juin 1980.

[1] (a) E. C. Taylor, R. L. Robey et A. McKillop, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 2797 et références citées; (b) M. Verny et A. Vessiere, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2210; (c) Z. Hamlet et W. D. Barker, *Synthesis*, 1970, p. 543; (d) G. Buono, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3257.

[2] P. H. Bonnet et F. Bohlmann, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5183.

[3] (a) J. K. Crandall et J. L. Tindell, *J. Chem. Soc.*, (D), 1970, p. 1411; (b) H. J. Monteiro et J. B. Siddall, U.S., 3,737,45, 1973; *Chem. Abstr.*, 79, 1973, réf. 125889j; (c) Fujita Yoshiji, Omura Yoshiaki, Nishida Takashi et Itoi Kazuo, Ger. offen., 2,418,715, 1974; *Chem. Abstr.*, 82, 1975, ref. 42983w; (d) J. B. Hall, D. E. Hruza, M. H. Vock, J. F. Vinals et E. J. Shuster, U.S., 3,978,239, 1976; *Chem. Abstr.*, 86, 1977, ref. 71933t; (e) *ibid.*, U.S. 4,041,049, 1977; *Chem. Abstr.*, 87, 1977, ref. 167553r.

[4] R. A. Amos et J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 555.

[5] (a) E. R. H. Jones, G. H. Whitham et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (C), 1957, p. 4628; (b) R. J. Bushby et G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.*, (B), 1969, p. 67; (c) J. Pansard et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3332.

[6] (a) J. Grimaldi, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 593; (b) J. Grimaldi et A. Cormons, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 373.

[7] R. S. Bly et S. U. Koock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3292.

[8] P. K. Kadaba, *Synthesis*, 1971, p. 316.

Laboratoire de Chimie organique de Synthèse,
Université de Provence, rue H.-Poincaré, 13397, *Marseille Cedex* 4.

FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-DIXIÈME